

ADHESIVE FOR ELECTROLESS PLATING AND PRINTED WIRING BOARD

Publication number: JP11004069 ✓

Publication date: 1999-01-06

Inventor: ASAI MOTOO

Applicant: IBIDEN CO LTD

Classification:

- international: C09J201/00; C23C18/20; H05K3/18; H05K3/38;
H05K3/46; H05K3/38; C09J201/00; C23C18/20;
H05K3/18; H05K3/38; H05K3/46; H05K3/38; (IPC1-7):
H05K3/38; C09J201/00; C23C18/20; H05K3/18;
H05K3/46

- European:

Application number: JP19980104422 19980415

Priority number(s): JP19980104422 19980415; JP19970097736 19970415

Report a data error here

Abstract of JP11004069

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive for electroless plating which is advantageous for securing the reliability of insulation between lines and between layers by maintaining a practical peel strength. **SOLUTION:** In an adhesive for electroless plating prepared by dispersing particles of a cured heat-resistant resin which is soluble in an acid or an oxidizing agent in a matrix of an uncured heat-resistant resin, which is insoluble in the acid or the oxidizing agent through curing treatment, the average particle diameter of the particles of the heat-resistant resin is $\leq 1.5 \mu\text{m}$, preferably, $0.1\text{--}1.0 \mu\text{m}$. More preferably, in addition, the particle diameters of the particles are adjusted, so that the diameters at the peak of the particle diameter distribution fall under a distribution in the region of $\leq 1.5 \mu\text{m}$.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51)Int.Cl. ⁶		識別記号	F I	
H 0 5 K	3/38		H 0 5 K	3/38
C 0 9 J	201/00		C 0 9 J	201/00
C 2 3 C	18/20		C 2 3 C	18/20
H 0 5 K	3/18		H 0 5 K	3/18
	3/46			3/46
				E
				Z
				K
				T
審査請求 未請求 請求項の数14 O L （全 20 頁） 最終頁に続く				
(21)出願番号	特願平10－104422		(71)出願人	000000158
(22)出願日	平成10年(1998) 4 月15日			イビデン株式会社
(31)優先権主張番号	特願平9－97736		(72)発明者	浅井 元雄
(32)優先日	平 9 (1997) 4 月15日			岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1－1 イビデ
(33)優先権主張国	日本（J P）			ン株式会社内
			(74)代理人	弁理士 小川 順三 （外1名）

(54)【発明の名称】 無電解めっき用接着剤およびプリント配線板

(57)【要約】

【課題】 実用的なピール強度を維持して、線間、層間の絶縁信頼性を確保するのに有利な無電解めっき用接着剤を提供すること。

【解決手段】 硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子を分散してなる無電解めっき用接着剤において、前記耐熱性樹脂粒子は、その平均粒径が 1.5μ m以下、より好ましくは 0.1～1.0 μ mであり、さらに好ましくはその粒度分布のピークにおける粒径が1.5 μ m以下の領域にくるような分布をもつものであることを特徴とする無電解めっき用接着剤を提供する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子を分散してなる無電解めっき用接着剤において、前記耐熱性樹脂粒子は、その平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする無電解めっき用接着剤。

【請求項 2】 前記耐熱性樹脂粒子は、その平均粒径が $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の無電解めっき用接着剤。

【請求項 3】 前記耐熱性樹脂粒子は、球状粒子であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の無電解めっき用接着剤。

【請求項 4】 前記耐熱性樹脂粒子は、粒度分布のピークにおける粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下の領域にくるような分布をもつものであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の無電解めっき用接着剤。

【請求項 5】 前記耐熱性樹脂粒子は、粒度分布のピークが一つであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の無電解めっき用接着剤。

【請求項 6】 基板上に、表面が粗化された硬化処理済の無電解めっき用接着剤層を有し、その接着剤層表面の粗化面上に導体回路が形成されてなるプリント配線板において、

前記接着剤層は、硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子を分散してなる無電解めっき用接着剤からなり、その耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするプリント配線板。

【請求項 7】 前記耐熱性樹脂粒子は、その平均粒径が $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 6 に記載のプリント配線板。

【請求項 8】 前記耐熱性樹脂粒子は、球状粒子であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のプリント配線板。

【請求項 9】 前記耐熱性樹脂粒子は、粒度分布のピークにおける粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下の領域にくるような分布をもつものであることを特徴とする請求項 6 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のプリント配線板。

【請求項 10】 前記耐熱性樹脂粒子は、粒度分布のピークが一つであることを特徴とする請求項 6 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のプリント配線板。

【請求項 11】 前記接着剤層表面の粗化面は、その窪みの深さが $R_{\text{max}} = 1\sim 5\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 6 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のプリント配線板。

【請求項 12】 前記接着剤層表面の粗化面上に形成した導体回路は、無電解めっき膜と電解めっき膜とによって構成されていることを特徴とする請求項 6 ～ 11 のいずれか 1 項に記載のプリント配線板。

2

【請求項 13】 前記接着剤層表面の粗化面上に形成した導体回路には、表面の少なくとも一部に粗化層が形成されていることを特徴とする請求項 6 ～ 12 のいずれか 1 項に記載のプリント配線板。

【請求項 14】 前記基板の表面には、少なくともその一部に粗化層を有する導体回路が形成されていることを特徴とする請求項 6 ～ 13 のいずれか 1 項に記載のプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

10 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無電解めっき用接着剤およびプリント配線板に関し、特に、セミアディティブ法においては、実用的なピール強度を維持したまま線間の絶縁信頼性を確保でき、また、フルアディティブ法においては、実用的なピール強度を維持したまま高温、多湿条件でも線間の絶縁信頼性を保証できる、ファインパターンの形成に有利な無電解めっき用接着剤と、この接着剤を用いたプリント配線板についての提案である。

20 【0002】

【従来の技術】近年、多層配線基板の高密度化という要請から、いわゆるビルドアップ多層配線基板が注目されている。このビルドアップ多層配線基板は、例えば特公平 4 - 5555 号公報に開示されているような方法により製造される。即ち、コア基板上に、感光性の無電解めっき用接着剤からなる層間樹脂絶縁剤を塗布し、これを乾燥したのち露光、現像することにより、バイアホール用開口を有する層間樹脂絶縁層を形成し、次いで、この層間樹脂絶縁層の表面を酸化剤等による処理にて粗化したのち、その粗化面に感光性の樹脂層を露光、現像処理してなるめっきレジストを設け、その後、めっきレジスト非形成部分に無電解めっきを施してバイアホールを含む導体回路パターンを形成し、このような工程を複数回繰り返すことにより、多層化したアディティブ法によるビルドアップ配線基板が得られる。

30 【0003】このような方法で製造されるビルドアップ配線基板において、層間樹脂絶縁層に用いられる無電解めっき用接着剤としては、特開昭 63-158156 号公報や特開平 2 - 188992 号公報 (USP5055321 号、USP5519177 号)

40 に記載されているように、平均粒径 $2\sim 10\mu\text{m}$ の粗粒子と平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒子とからなる溶解可能な硬化処理済の樹脂粒子を硬化処理によって難溶性となる耐熱性樹脂マトリックス中に分散させたものがある。また、特開昭 61-276875 号公報 (USP4752499 号、USP5021472 号) には、平均粒径 $1.6\mu\text{m}$ に破碎した溶解可能な硬化処理済のエポキシ樹脂粉末を難溶性の耐熱性樹脂マトリックス中に分散した無電解めっき用接着剤が開示されている。

50 【0004】これらの接着剤を用いて基板上に形成される層間樹脂絶縁層は、表層に存在する耐熱性樹脂粒子が

溶解除去されてその表面が粗化されるので、その粗化面上にめっきレジストを介して形成される導体回路との密着性に優れる。

【0005】しかしながら、フルアディティブ法によって製造した配線基板のように、めっきレジストが永久レジストとして残存するビルドアップ配線基板は、その永久レジストと導体回路の界面での密着性が悪い。このため、このビルドアップ配線基板は、ICチップを搭載すると、めっきレジストと導体回路の熱膨張率差に起因して、これらの界面を起点とするクラックが層間樹脂絶縁層に発生するという問題があった。

【0006】これに対し従来、層間樹脂絶縁層に発生するクラックを阻止できる技術として、めっきレジストを除去して導体回路の少なくとも側面を粗化处理することにより、その導体回路上に形成される層間樹脂絶縁層との密着性を改善する方法が提案されている。この方法を有利に適用できる配線板の製造方法として、セミアディティブ法が挙げられる。

【0007】このセミアディティブ法は、まず、層間樹脂絶縁層の表面を粗化し、その粗化面の全面に無電解めっきを薄く施し、次いで、その無電解めっき膜の非導体部分にめっきレジストを形成し、そのレジスト非形成部分に電解めっきを厚く施した後、そのめっきレジストとめっきレジスト下の無電解めっき膜を除去することにより、導体回路パターンを形成する方法である。

【0008】しかしながら、前述した接着剤を用いて製造したセミアディティブ法によるビルドアップ配線基板は、レジスト下にある接着剤層表面の粗化面の窪み（アンカー）内に無電解めっき膜が残り、線間の絶縁信頼性を低下させてしまうという問題があった。

【0009】また、上記接着剤を用いて製造したフルアディティブ法によるビルドアップ配線基板も、高温多湿条件下において導体回路間の絶縁抵抗値が低下するという問題を抱えていた。

【0010】さらに、フルアディティブ法あるいはセミアディティブ法によって製造した配線基板は、いずれの場合も、接着剤中に平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以上の比較的大きな耐熱性樹脂粒子を含むと、層間絶縁を破壊するという問題を抱えていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述したフルアディティブ法あるいはセミアディティブ法によって製造した配線板が抱える問題を解消するための技術を提案する。本発明の主たる目的は、実用的なピール強度を維持して、線間、層間の絶縁信頼性を確保するのに有利な無電解めっき用接着剤を提供することにある。本発明の他の目的は、上記無電解めっき用接着剤を用いて信頼性に優れるプリント配線板を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】発明者は、上記目的の実

現に向け鋭意研究した。その結果、上述したような問題が発生するのは、溶解除去される耐熱性樹脂粒子の平均粒径が大きすぎることに原因があると考え、以下のような知見を得た。即ち、平均粒径 $2\sim 10\mu\text{m}$ の粗粒子と平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒子からなる溶解可能な樹脂粒子を難溶性の耐熱性樹脂マトリックス中に分散させた前述の接着剤からなる層間樹脂絶縁層は、その層表面に形成される粗化面の窪み（アンカー）の深さは $10\mu\text{m}$ 程度（例えば、特開平7-34048号（USP 5519177号）公報の実施例1）である。このため、セミアディティブ法では、無電解めっき膜がその窪みの深部にまで形成される結果、その無電解めっき膜が完全にエッチング除去できずに残留して線間絶縁性を低下させるものと考えられる。一方、フルアディティブ法では、粗化面の窪みが深いとその表面積が大きくなり、無電解めっき膜の触媒核であるパラジウムが線間のめっきレジスト下に多数付着することになる。その結果、そのパラジウムが、高温多湿条件下において、耐熱性樹脂中の塩素イオンなどと反応して導電性の化合物を形成し、線間の絶縁特性を低下させてしまうと考えられる。また、平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以上の耐熱性樹脂粒子が層間樹脂絶縁層中に存在している場合、粗化处理により、層間に空隙が発生しやすく、この空隙にめっき膜が析出して上層と下層の導体回路を電氣的に接続し、層間絶縁が破壊されてしまうと考えられる。

【0013】発明者は、このような知見に基づき、以下の点を特徴とする無電解めっき用接着剤を開発した。

(1) 本発明の無電解めっき用接着剤は、硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子を分散してなる無電解めっき用接着剤において、前記耐熱性樹脂粒子は、その平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ であることを特徴とする。

【0014】ここで、前記耐熱性樹脂粒子は、球状粒子であることが好ましく、その粒度分布のピークにおける粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下の領域にくるような分布をもつものであることが好ましく、その分布のピークは一つであることが好ましい。

【0015】また、本発明のプリント配線板は、以下に示す構成を特徴とする。

(2) 基板上に、表面が粗化された硬化処理済の無電解めっき用接着剤層を有し、その接着剤層表面の粗化面上に導体回路が形成されてなるプリント配線板において、前記接着剤層は、硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子を分散してなる無電解めっき用接着剤からなり、その耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ であることを特徴とする。

【0016】ここで、前記耐熱性樹脂粒子は、球状粒子であることが好ましく、その粒度分布のピークにおける粒径が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下の領域にくるような分布をもつものであることが好ましく、その分布のピークは一つであることが好ましい。前記接着剤層表面の粗化面は、その窪みの深さが $R_{\text{max}} = 1 \sim 5\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。前記接着剤層表面の粗化面上に形成した導体回路は、無電解めっき膜と電解めっき膜とによって構成されていることが好ましく、また、その導体回路には、表面の少なくとも一部に粗化層が形成されていることが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】さて、セミアディティブ法の場合は、前述したように、めっきレジスト下の無電解めっき膜を溶解除去する必要がある。このため、粗化面の窪みが深いと、その窪み内に無電解めっき膜が残りやすく、線間絶縁抵抗値が低下する原因となってしまう。一方、その窪みが単純な形状で浅い場合には、めっき膜のピール強度が低下して導体が剥がれやすくなってしまう。フルアディティブ法の場合は、前述したように、めっきレジスト下にパラジウム触媒が残存するので、粗化面の窪みが深いと、高温多湿条件下で線間の絶縁抵抗値が低下してしまう。一方、その窪みが単純な形状で浅い場合には、セミアディティブ法の場合と同様に、めっき膜のピール強度が低下して導体が剥がれやすくなってしまう。

【0018】この点、本発明の無電解めっき用接着剤は、平均粒径が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下である耐熱性樹脂粒子、好ましくは、粒度分布のピークにおける粒径が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下の領域にくるような分布をもつ耐熱性樹脂粒子を含むことに特徴がある。これにより、粒径の大きい樹脂粒子の溶解によって粗化面の窪みが深くなるのを防止して

(粗化面の窪みを浅くして)、その窪み内での無電解めっき膜の溶解残渣をなくしたり、めっきレジスト下のパラジウム触媒量を少なくしたりしているので、窪みの浅い粗化面でも実用的なピール強度を維持しつつ、線間、層間の絶縁信頼性を確保することができる。

【0019】即ち、本発明の無電解めっき用接着剤において、上記耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは、粒度分布のピークにおける粒径が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下の領域にくるような分布をもつものである。従来技術のような粒径の大きい樹脂粒子がなく、溶解除去されて形造る窪みの深さは浅く、粗化が進行しすぎて空隙を発生させることがない。それ故に、この耐熱性樹脂粒子を含む接着剤を用いて製造したプリント配線板は、層間絶縁性に優れている。

【0020】また、このような耐熱性樹脂粒子を含む接着剤を用いて製造したプリント配線板は、粗化面の窪みが浅くても実用的なピール強度を維持できるという以外な事実を知見した。例えば、フルアディティブ法の場

合、粗化面にめっきレジスト形成のために設けた感光性樹脂層を露光、現像処理してめっきレジストを形成する。そのため、粗化面の窪みが深いと、その窪み内にめっきレジストの現像残りが生じやすくなる。この点、本発明では、形造られる窪みは浅く、その窪み内のレジストを容易に現像できるので、めっきレジストの現像残りが生じにくく、窪みを浅くしてもピール強度の低下が比較的少ないのである。一方、セミアディティブ法の場合は、粗化面に直に無電解めっき膜を形成する方法であるので、粗化面の窪み内にめっきレジストが残ることはなく、窪みを浅くしてもピール強度の低下が比較的少ない。

【0021】なお、バイアホール形成用の開口を露光、現像処理やレーザ加工等で形成する場合、バイアホール形成用の開口の底部には無電解めっき用接着剤が残渣として残る。この点に関し、本発明では、無電解めっき用接着剤中に酸や酸化剤に溶解する平均粒径 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下(好ましくは、平均粒径 $0.1 \sim 1.0\ \mu\text{m}$)の微細な耐熱性樹脂粒子が存在するので、このような残渣は酸や酸化剤による粗化处理によって容易に除去でき、残渣除去のための層を接着剤層の下にわざわざ形成する必要がない。しかも、本発明では、形造られる窪みが浅いので、セミアディティブ法あるいはフルアディティブ法のいずれを採用した場合でも、線間/線幅(以下、単に L/S と称する) $= 40/40\ \mu\text{m}$ 未満のファインパターンを形成できる。

【0022】このような本発明にかかる前記耐熱性樹脂粒子は、破碎粒子ではなく球状粒子であることが好ましい。この理由は、耐熱性樹脂粒子が破碎粒子であると、粗化面の窪み形状が角張ったものとなり、その角に応力集中が発生しやすく、ヒートサイクルによりその角からクラックが生じやすいからである。

【0023】この耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が $0.1 \sim 1.0\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。この理由は、平均粒径がこの範囲内にあると、前記耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて形造る窪みの深さは、概ね $R_{\text{max}} = 3\ \mu\text{m}$ 程度となる。その結果、セミアディティブ法では、非導体部分の無電解めっき膜を容易にエッチング除去できるだけでなく、その無電解めっき膜下のPd触媒核をも容易に除去でき、しかも、導体部分のピール強度を、実用的なレベルである $1.0 \sim 1.3\ \text{kg/cm}$ に維持できるからである。一方、フルアディティブ法では、めっきレジスト下のPd触媒核の量を減らすことができるだけでなく、導体部分のめっきレジスト残りをなくすることができるので、浅い窪みでも実用的なピール強度である $1.0 \sim 1.3\ \text{kg/cm}$ に維持できるからである。

【0024】上記耐熱性樹脂粒子は、粒度分布のピークにおける粒径が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下の領域、より好ましくは $0.1 \sim 1.0\ \mu\text{m}$ の領域にくるような分布をもつものであることが望ましい。特に、粒度分布のピークにおける粒

径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の領域に存在する場合は、その標準偏差は 0.5 以下であることが望ましい。このような粒度分布に調整することにより、耐熱性樹脂粒子の構成粒子は $2 \mu\text{m}$ 未満となり、従来技術のような粒径の大きい樹脂粒子の影響を完全に除去することができる。

【0025】ここで、耐熱性樹脂粒子の粒度分布は、レーザ回折／散乱法により測定する。このレーザ回折／散乱法の測定原理を以下に説明する。まず、測定対象の粒子にレーザ光を照射することにより、空間的に回折／散乱光の光強度分布パターンが生じる。この光強度分布パターンは、粒子の大きさによって変化する。即ち、粒子径と光強度分布パターンの間には、1対1の関係が存在し、光強度分布パターンが判れば、その粒子径を特定することができる。実際のサンプルは、多数の粒子からなる粒子群である。このため、光強度分布パターンは、それぞれの粒子からの回折／散乱光の重ね合わせである。この重ね合わせの光強度分布パターンから、計算によってサンプル粒子群の粒度分布を求めるのである。なお、このようなレーザ回折／散乱法を利用した測定装置としては、島津製作所製の「島津レーザ回折式粒度分布測定装置SALD-2000/SALD-2000A」や「島津レーザ回折式粒度分布測定装置SALD-3000」がある。

【0026】こうして得られる粒度分布には、例えば、図25や図26に示すような、粒子径とその粒子径を示す樹脂粒子の存在割合（存在量）の関係を示すものがある。ここで、粒度分布のピークとは、樹脂粒子の存在割合（存在量）が極大となる点を意味する。

【0027】本発明においては、上記耐熱性樹脂粒子は、粒度分布のピークが一つであることが好ましい。即ち、樹脂粒子の存在割合（存在量）の極大値が一つである場合である。このような粒度分布にすれば、粒子径の分布に起因する光散乱を抑制できるので現像残りが少なくなる。また、製品の管理がしやすく、ピール強度などの特性にばらつきが生じにくくなり、量産性に優れたプリント配線板を提供することができる。なお、粒度分布の調整は、遠心分離法や風力分級法、ふるいなどを用いておこなう。

【0028】本発明の無電解めっき用接着剤において、上記耐熱性樹脂粒子の混合割合は、重量比で、耐熱性樹脂マトリックスの固形分に対して $5 \sim 50$ 重量%、より好ましくは $10 \sim 40$ 重量%がよい。この理由は、樹脂粒子の含有量が多すぎると、粗化が進行しすぎて層間絶縁の破壊が生じやすく、明確な粗化面を形成できないなどの問題が生じ、一方、樹脂粒子の含有量が少なすぎても明確な粗化面を形成できないからである。

【0029】また、本発明の無電解めっき用接着剤において、上記耐熱性樹脂粒子は予め硬化処理されていることが必要である。硬化されていないと樹脂マトリックスを溶解させる溶剤に溶解してしまい、均一混合してしまい、酸や酸化剤で耐熱性樹脂粒子のみを選択的に溶解除

去できなくなるからである。

【0030】本発明の無電解めっき用接着剤において、耐熱性樹脂マトリックスとしては、熱硬化性樹脂（熱硬化基の一部または全部を感光化したものも含む）、あるいは熱硬化性樹脂（熱硬化基の一部または全部を感光化したものも含む）と熱可塑性樹脂の複合体を用いることができる。ここで、上記熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂などを用いることができる。なお、熱硬化基の一部または全部を感光化する場合、熱硬化基の一部をメタクリル酸やアクリル酸などと反応させてアクリル化させる。なかでもエポキシ樹脂のアクリレートが最適である。このエポキシ樹脂としては、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などを用いることができる。硬化剤としては、 25°C で液状のものがよい。具体的には1-ベンジル-2-メチルイミダゾール（1B2MZ）、1-シアノエチル-2-4-メチルイミダゾール（2E4MZ-CN）、4-メチル-2-エチルイミダゾール（2E4MZ）などの液状イミダゾール硬化剤を用いることができる。上記熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルホンやポリスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニルエーテル、ポリエーテルイミドなどを用いることができる。なお、上記熱可塑性樹脂の配合量は、樹脂マトリックスの全固形分に対して 30 重量%未満であることが望ましく、より好ましくは $10 \sim 25$ 重量%とする。この理由は、 30 重量%以上では、熱可塑性樹脂がバイアホール用開口底部に残存し、導通不良や加熱試験などでバイアホールと内層導体回路との剥離を起こしやすくなるからである。また、有機溶剤を用いる場合、その有機溶剤としては、ジエチレングルコールジメチルエーテル（DMDG）、トリエチレングルコールジメチルエーテル（DMTG）などの下記の構造式を持つグリコールエーテル系溶剤やN-メチルピロリドン（NMP）などを用いることが望ましい。
 $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$ ($n=1 \sim 5$)

【0031】本発明の無電解めっき用接着剤において、耐熱性樹脂粒子としては、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂など）、エポキシ樹脂、ビスマレイミド-トリアジン樹脂などを用いることができる。なお、エポキシ樹脂は、オリゴマーの種類、硬化剤の種類などを適宜選択することにより、酸や酸化剤に溶解するもの、あるいは難溶解性のものを任意に調製することができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシオリゴマーをアミン系硬化剤で硬化させた樹脂はクロム酸に非常によく溶けるが、クレゾールノボラック型エポキシオリゴマーをイミダゾール硬化剤で硬化させた樹脂はクロム酸に溶解しにくい。

【0032】なお、本発明の無電解めっき用接着剤は、ガラス布などの繊維質基体を含浸させてBステージ状に

したり、あるいはフィルム状に成形してあってもよい。また、基板状に成形してあってもよい。さらに、本発明の無電解めっき用接着剤は、構成樹脂をハロゲン化して難燃化してもよく、また、色素、顔料、紫外線吸収剤を添加してもよい。そしてさらに繊維状のフィラーや無機フィラーを充填して靱性や熱膨張率を調整してよい。

【0033】次に、本発明の無電解めっき用接着剤を使用したプリント配線板は、基板上に、表面が粗化された硬化処理済の無電解めっき用接着剤層を有し、その接着剤層表面の粗化面上に導体回路が形成されてなるプリント配線板において、前記接着剤層は、硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子を分散してなる無電解めっき用接着剤からなり、その耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ であることを特徴とする。

【0034】このような本発明のプリント配線板において、上記耐熱性樹脂粒子は、粒度分布のピークにおける粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下の領域にくるような分布をもつものであることが好ましい。これにより、本発明にかかるプリント配線板の接着剤層には、従来技術のような粒径の大きい樹脂粒子がなく、溶解除去されて形造る窪みの深さは浅く、粗化が進行しすぎて空隙を発生させることがない。それ故に、この耐熱性樹脂粒子を含む接着剤層を有する本発明のプリント配線板は、層間絶縁性に優れている。しかも、本発明のプリント配線板は、粗化面の窪みが浅くても実用的なピール強度を維持される。

【0035】また、本発明のプリント配線板において、上記耐熱性樹脂粒子は、粒度分布のピークが一つであることが好ましい。即ち、樹脂粒子の存在割合（存在量）の極大値が一つである場合である。このような粒度分布にすれば、粒子径の相違による光散乱を抑制できるので現像残りが少なくなる。その結果、バイアホール用の開口部の壁面形状も良好となる。

【0036】この発明にかかるプリント配線板において、接着剤層表面の粗化面は、その窪みの深さが $R_{\text{max}} = 1\sim 5\mu\text{m}$ であることが好ましい。この窪みの深さは、従来の接着剤で形造られる粗化面の窪みの深さ $R_{\text{max}} = 10\mu\text{m}$ の $1/2$ 程度であり、めっきレジスト下の無電解めっき膜を溶解除去してもめっき膜が残らず、めっきレジスト下のパラジウム触媒核の量も少なくできるような範囲である。

【0037】なお、無電解めっき用接着剤層の厚さは、 $50\mu\text{m}$ 未満、望ましくは $15\sim 45\mu\text{m}$ がよい。接着剤層の厚さを $50\mu\text{m}$ 未満と薄くした場合、接着剤層中の耐熱性樹脂粒子が連通して層間の絶縁破壊を起こしやすい。この点、本発明では、耐熱性樹脂粒子の粒子径を微細にしているため、このような破壊が発生しにくい。また、この無電解めっき用接着剤層には、直径 $100\mu\text{m}$ 未満のバ

イアホールが形成されていることが望ましい。小径バイアホールを形成する場合、現像残りが生じやすい。この点、本発明では、微細な耐熱性樹脂粒子を含む接着剤を使用しているので、現像残りを除去しやすい。しかも、小径バイアホールを形成する場合、接着剤中に大粒子を含んでいると粗化によってバイアホール径が大きくなってしまう。この点でも、本発明のような微細な耐熱性樹脂粒子を含む接着剤が有利である。

【0038】本発明のプリント配線板において、セミアディティブ法では、接着剤層表面の粗化面上に形成される導体回路は、薄付けの無電解めっき膜と厚付けの電解めっき膜とで構成されていることが好ましい。めっき応力が小さい電解めっき膜を厚付けする上記構成とすることにより、粗化面の窪みが浅くてもめっき膜剥離が生じなくなる。

【0039】本発明のプリント配線板では、無電解めっき用接着剤が形成される基板の表面には、導体回路が形成されていてもよい。この場合、該導体回路は、少なくともその表面の一部に粗化層を有することが好ましい。例えば、基板がフルアディティブ法により形成されている場合は、導体回路の上面に、またサブトラクティブ法により形成されている場合は、導体回路の側面または全面に、粗化層が形成されていることが望ましい。この理由は、これらの粗化層により、無電解めっき用接着剤層との密着性が改善され、ヒートサイクル時における導体回路と無電解めっき用接着剤との熱膨張率差に起因するクラックを抑制できるからである。

【0040】さらに、接着剤層表面の粗化面上に形成した導体回路には、表面の少なくとも一部、即ち上面、側面または全面に粗化層が形成されていることが好ましい。この理由は、その導体回路を被覆するソルダーレジストや上層の層間樹脂絶縁層との密着性を改善してヒートサイクル時に発生するクラックを抑制できるからである。

【0041】次に、本発明にかかるプリント配線板をセミアディティブおよびフルアディティブ法にて製造する方法を具体的に説明する。

〔セミアディティブ法〕

(1) セミアディティブ法により多層配線板を製造するために、まず、基板の表面に導体回路を形成した配線基板を作製する。この基板としては、ガラスエポキシ基板やポリイミド基板、ビスマレイミド・トリアジン樹脂基板などの樹脂絶縁基板、セラミック基板、金属基板などを用いることができる。この配線基板の導体回路は、銅張積層板をエッチングして行う方法、あるいは、ガラスエポキシ基板やポリイミド基板、セラミック基板、金属基板などの基板に無電解めっき用接着剤層を形成し、この接着剤層表面を粗化して粗化面とし、ここに無電解めっきする方法、もしくはいわゆるセミアディティブ法（その粗化面全体に薄付けの無電解めっきを施し、めっきレ

ジストを形成し、めっきレジスト非形成部分に厚付けの電解めっきを施した後、めっきレジスト除去し、エッチング処理して、電解めっき膜と無電解めっき膜とからなる導体回路を形成する方法)により形成される。

【0042】なお、上記配線基板の導体回路は、少なくとも側面を含む表面に、銅-ニッケル-リンからなる粗化層を形成することにより、この導体回路の上に形成される層間樹脂絶縁層との密着性を改善することができる。この粗化層は、無電解めっきにより形成することが望ましい。その無電解めっきの液組成は、銅イオン濃度、ニッケルイオン濃度、次亜リン酸イオン濃度が、それぞれ $2.2 \times 10^{-2} \sim 4.1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、 $2.2 \times 10^{-3} \sim 4.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.25 \text{ mol/l}$ であることが望ましい。この範囲で析出する皮膜は、結晶構造が針状構造であり、アンカー効果に優れるからである。なお、無電解めっき浴には上記化合物に加えて錯化剤や添加剤を加えてもよい。粗化層を形成する他の方法として、導体回路表面を酸化(黒化)-還元処理したり、エッチング処理して形成する方法などがある。

【0043】この粗化層は、イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属または貴金属の層で被覆されていてもよい。これらの金属または貴金属の層は、粗化層を被覆し、層間樹脂絶縁層を粗化する際に起こる局部電極反応による導体回路の溶解を防止できるからである。その層の厚さは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ がよい。このような金属としては、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、ビスマスから選ばれるいずれか少なくとも1種がある。貴金属としては、金、銀、白金、パラジウムがある。これらのうち、特にスズがよい。スズは無電解置換めっきにより薄い層を形成でき、粗化層に追従できるため有利である。このスズの場合、ハウフ化スズ-チオ尿素、塩化スズ-チオ尿素液を使用する。そして、Cu-Snの置換反応により $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度のSn層が形成される。貴金属の場合は、スパッタや蒸着などの方法が採用できる。

【0044】また、コア基板には、スルーホールが形成され、このスルーホールを介して表面と裏面の配線層を電氣的に接続することができる。さらに、スルーホールおよびコア基板の導体回路間にビスフェノールF型エポキシ樹脂などの低粘度の樹脂を充填し、配線基板の平滑性を確保してもよい。

【0045】(2) 次に、前記(1)で作製した配線基板の上に、層間樹脂絶縁剤を塗布する。この層間樹脂絶縁剤としては、本発明の無電解めっき用接着剤を用いる。このとき、層間樹脂絶縁剤の塗布は、ロールコータ、カーテンコータなどを使用できる。なお、層間樹脂絶縁層を複数層とし、各層における耐熱性樹脂粒子の粒子径を変えてもよい。例えば、下層の耐熱性樹脂粒子を平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ とし、上層の耐熱性樹脂粒子を平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ として、耐熱性樹脂粒子の粒子径が異なる無電解め

き用接着剤で構成してもよい。特に、下層の耐熱性樹脂粒子は、平均粒径を $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは平均粒径を $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ とする。

【0046】ここで、下層の接着剤層を構成する耐熱性樹脂マトリックスとしては、熱硬化性樹脂、熱硬化性樹脂(熱硬化基の一部または全部を感光化したものも含む)、もしくは熱硬化性樹脂(熱硬化基の一部または全部を感光化したものも含む)と熱可塑性樹脂の複合体を用いることができる。下層の接着剤層を構成する熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂などを用いることができる。なお、熱硬化基の一部を感光化する場合は、熱硬化基の一部をメタクリル酸やアクリル酸などと反応させてアクリル化させる。なかでもエポキシ樹脂のアクリレートが最適である。このエポキシ樹脂としては、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などを用いることができる。下層の接着剤層を構成する熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルホンやポリスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニルエーテル、ポリエーテルイミドなどを用いることができる。下層の接着剤層を構成する耐熱性樹脂粒子としては、アミノ樹脂(メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂など)、エポキシ樹脂、ビスマレイミド-トリアジン樹脂などを用いることができる。

【0047】(3) 塗布した層間樹脂絶縁剤(無電解めっき用接着剤)を乾燥する。この時点では、基板の導体回路上に設けた層間樹脂絶縁層は、導体回路パターン上の層間樹脂絶縁層の厚さが薄く、大面積を持つ導体回路上の層間樹脂絶縁層の厚さが厚くなり、凹凸が発生している状態であることが多い。そのため、この凹凸状態にある層間樹脂絶縁層を、金属板や金属ロールを用いて加熱しながら押圧し、その層間樹脂絶縁層の表面を平坦化することが望ましい。

【0048】(4) 次に、層間樹脂絶縁層を硬化する一方で、その層間樹脂絶縁層にはバイアホール形成用の開口を設ける。層間樹脂絶縁層の硬化処理は、無電解めっき用接着剤の樹脂マトリックスが熱硬化性樹脂である場合は熱硬化して行い、感光性樹脂である場合は紫外線などで露光して行う。バイアホール形成用の開口は、無電解めっき用接着剤の樹脂マトリックスが熱硬化性樹脂である場合は、レーザ光や酸素プラズマなどを用いて穿孔し、感光性樹脂である場合は露光現像処理にて穿孔される。なお、露光現像処理は、バイアホール形成のための円パターンが描画されたフォトマスク(ガラス基板がよい)を、円パターン側を感光性の層間樹脂絶縁層の上に密着させて載置したのち、露光、現像処理する。

【0049】(5) 次に、バイアホール形成用開口を設けた層間樹脂絶縁層(無電解めっき用接着剤層)の表面を粗化する。特に本発明では、無電解めっき用接着剤層の表面に存在する耐熱性樹脂粒子を酸あるいは酸化剤によ

って溶解除去することにより、接着剤層表面を粗化处理する。このとき、粗化面の窪みの深さは、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。ここで、上記酸としては、リン酸、塩酸、硫酸、あるいは蟻酸や酢酸などの有機酸があるが、特に有機酸を用いることが望ましい。粗化处理した場合に、ビアホールから露出する金属導体層を腐食させにくいからである。一方、上記酸化剤としては、クロム酸、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウムなど）を用いることが望ましい。

【0050】(6) 次に、層間樹脂絶縁層の粗化面に触媒核を付与する。触媒核の付与には、貴金属イオンや貴金属コロイドなどを用いることが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用する。なお、触媒核を固定するために加熱処理を行うことが望ましい。このような触媒核としてはパラジウムがよい。

【0051】(7) 次に、粗化した層間樹脂絶縁層上の全面に薄付けの無電解めっき膜を形成する。この無電解めっき膜は、無電解銅めっき膜がよく、その厚みは、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より望ましくは $2 \sim 3 \mu\text{m}$ とする。なお、無電解銅めっき液としては、常法で採用される液組成のものを使用でき、例えば、硫酸銅： 29g/l 、炭酸ナトリウム： 25g/l 、酒石酸塩： 140g/l 、水酸化ナトリウム： 40g/l 、37%ホルムアルデヒド： 150ml 、(pH=11.5) からなる液組成のものがよい。

【0052】(8) 次に、前記(7)で設けた無電解めっき膜上に感光性樹脂フィルム（ドライフィルム）をラミネートし、この感光性樹脂フィルム上に、めっきレジストパターンが描画されたフォトマスク（ガラス基板がよい）を密着させて載置し、露光、現像処理することにより、めっきレジストパターンを配設した非導体部分を形成する。

【0053】(9) 次に、無電解めっき膜上の非導体部分以外に電解めっき膜を形成し、導体回路、ならびにビアホールとなる導体部を設ける。ここで、電解めっきとしては、電解銅めっきを用いることが望ましく、その厚みは、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ がよい。

【0054】(10)次に、非導体部分のめっきレジストを除去した後、さらに、硫酸と過酸化水素の混合液や過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、塩化第二鉄、塩化第二銅などのエッチング液にて無電解めっき膜を溶解除去し、無電解めっき膜と電解めっき膜の2層からなる独立した導体回路、ならびにビアホールを得る。なお、非導体部分に露出した粗化面上のパラジウム触媒核は、クロム酸などで溶解除去する。

【0055】(11)次に、前記(10)で得た導体回路、ならびにビアホールの表面に粗化層を形成する。この粗化層の形成方法としては、エッチング処理、研磨処理、酸化還元処理あるいはめっき処理がある。酸化還元処理は、酸化浴（黒化浴）として NaOH (10g/l)、 NaClO_2 (40g/l)、 Na_3PO_4 (6g/l)を用い、還元浴とし

て NaOH (10g/l)、 NaBH_4 (5g/l)を用いて行う。また、銅-ニッケル-リン合金層による粗化層を形成する場合は無電解めっきにより析出させる。この合金の無電解めっき液としては、硫酸銅 $1 \sim 40\text{g/l}$ 、硫酸ニッケル $0.1 \sim 6.0\text{g/l}$ 、クエン酸 $10 \sim 20\text{g/l}$ 、次亜リン酸塩 $10 \sim 100\text{g/l}$ 、ホウ酸 $10 \sim 40\text{g/l}$ 、界面活性剤 $0.01 \sim 10\text{g/l}$ からなる液組成のめっき浴を用いることが望ましい。

【0056】(12)次に、この基板上に(2),(3)の工程に従い、層間樹脂絶縁層を形成する。

(13)さらに、必要に応じて(4)～(10)の工程を繰り返すことにより多層化し、多層配線基板を製造する。

【0057】〔フルアディティブ法〕

(1) まず、本発明の無電解めっき用接着剤を使用し、セミアディティブ法と同様にして、(1)～(6)の工程を実施する。

(2) 次に、触媒核が付与された層間樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）の粗化面上に、めっきレジストパターンを配設した非導体部分を形成する。このめっきレジストは、市販の感光性ドライフィルムをラミネートして露光、現像処理する方法、あるいは液状のめっきレジスト組成物をロールコートなどで塗布して乾燥、露光、現像処理する方法により形成される。上記めっきレジスト組成物としては、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂やフェノールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂をメタクリル酸やアクリル酸でアクリル化した樹脂とイミダゾール硬化剤からなる感光性樹脂組成物を使用することが望ましい。その理由は、かかる感光性樹脂組成物は、解像度や耐塩基性に優れるからである。

【0058】(3) 次に、非導体部分（めっきレジスト部分）以外に無電解めっきを施し、導体回路、ならびにビアホールとなる導体部を設ける。無電解めっきは、無電解銅めっきが好ましい。なお、ビアホール形成用開口を無電解めっきにて充填して、いわゆるフィルドビアを形成する場合は、まず、無電解めっき用接着剤層上に触媒核を付与する前に、ビアホール形成用の開口から露出する下層の導体層の表面を酸で処理して活性化して無電解めっき液に浸漬する。そして、無電解めっきでビアホール形成用開口を充填した後、無電解めっき用接着剤層上に触媒核を付与し、めっきレジストを設けて、無電解めっきを行うことにより、導体層を設ける。このような無電解めっき膜での充填により形成されたビアホールは、その直上にさらに他のビアホールを形成することができるので、配線板の小径化、高密度化が可能となる。また、導体層と無電解めっき用接着剤層との密着力を向上させる手段として、銅、ニッケル、コバルトおよびリンから選ばれるいずれか少なくとも2種以上の金属イオンを使用した合金めっきを一次めっきとして施し、その後、銅めっきを二次めっきとして施す方法があ

る。これらの合金は強度が高く、ピール強度を向上させることができるからである。

【0059】(4) 次に、めっきレジスト部分以外に形成された導体回路、ならびにバイアホールの上に粗化層を形成する。この粗化層の形成方法としては、エッチング処理、研磨処理、酸化還元処理あるいはめっき処理がある。なお、銅-ニッケル-リン合金層による粗化層を形成する場合は無電解めっきにより析出させる。

【0060】(5) さらに、必要に応じて上層の層間絶縁層（無電解めっき用接着剤層）と導体層を積層して多層化し、多層配線基板を製造する。

【0061】

【実施例】

（実施例1）セミアディティブ法 0.5 μ m

(1) 厚さ 0.6mmのガラスエポキシ樹脂またはBT（ビスマレイミドトリアジン）樹脂からなる基板1の両面に18 μ mの銅箔8がラミネートされてなる銅張積層板を出発材料とした（図1参照）。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、無電解めっきを施し、パターン状にエッチングすることにより、基板1の両面に内層導体回路4とスルーホール9を形成した。この内層導体回路4とスルーホール9の表面を酸化（黒化）-還元処理して粗化し

（図2参照）、導体回路間とスルーホール内に、充填樹脂10としてビスフェノールF型エポキシ樹脂を充填した後（図3参照）、その基板表面を、導体回路表面およびスルーホールのランド表面が露出するまで研磨して平坦化した（図4参照）。

【0062】(2) 前記(1)の処理を施した基板を水洗いし、乾燥した後、その基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅8g/l、硫酸ニッケル0.6g/l、クエン酸15g/l、次亜リン酸ナトリウム29g/l、ホウ酸31g/l、界面活性剤0.1g/l、pH=9からなる無電解めっき浴にてめっきを施し、銅導体回路の露出した表面にCu-Ni-P合金からなる厚さ2.5 μ mの粗化層11（凹凸層）を形成した。さらに、その基板を、0.1mol/lホウふっ化スズ-1.0mol/lチオ尿素液からなる無電解スズ置換めっき浴に50℃で1時間浸漬し、前記粗化層11の表面に厚さ0.3 μ mのスズ置換めっき層を設けた（図5参照、但しスズ層については図示しない）。

【0063】(3) DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を34重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックスM315）4重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュアー90

7) 2重量部、光増感剤（日本化薬製、商品名：DETX-S）0.2重量部、さらに、エポキシ樹脂粒子（三洋化成製、商品名：ポリマーボール S-301、この粒子の粒度分布を図25に示す。この粒子の平均粒子径はメジアン径で0.51 μ mであり、標準偏差0.193である。この粒子は、0.09 μ m～1.32 μ mの範囲に分布しており、その粒度分布のピークにおける粒径は0.58 μ mで、図25から明らかであるようにそのピークは一つである。なお、粒度分布の測定は、島津製作所製、島津レーザ回折式粒度分布測定装置：SALD-2000を使用した。）を25重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度7Pa·sに調整し、続いて3本ロールで混練して感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を得た。

【0064】(4) 前記(3)で得た感光性の接着剤溶液を、前記(2)の処理を終えた基板の両面に、ロールコータを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、60℃で30分間の乾燥を行い、厚さ60 μ mの接着剤層2を形成した（図6参照）。

【0065】(5) 前記(4)で基板の両面に形成した接着剤層2の上に、粘着剤を介してポリエチレンテレフタレートフィルム（透光性フィルム）を貼着した。そして、厚さ5 μ mの遮光インクによってバイアホールと同形の円パターン（マスクパターン）が描画された厚さ5mmのソーダライムガラス基板を、円パターンが描画された側を接着剤層2に密着させて載置し、紫外線を照射して露光した。

【0066】(6) 露光した基板をDMTG（トリエチレングリコールジメチルエーテル）溶液でスプレー現像することにより、接着剤層2に100 μ m ϕ のバイアホールとなる開口を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯にて3000mJ/cm²で露光し、100℃で1時間、その後150℃で5時間にて加熱処理することにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口（バイアホール形成用開口）6を有する厚さ50 μ mの接着剤層2を形成した。なお、バイアホールとなる開口6には、粗化層11を部分的に露出させた（図7参照）。

【0067】(7) 前記(5),(6)でバイアホール形成用開口6を形成した基板を、クロム酸に2分間浸漬し、接着剤層2の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去して、当該接着剤層2の表面を粗化し、その後、中和溶液（シブレイ社製）に浸漬してから水洗した（図8参照）。

【0068】(8) 前記(7)で粗面化処理（粗化深さ5 μ m）を行った基板に対し、パラジウム触媒（アトテック製）を付与することにより、接着剤層2およびバイアホール用開口6の表面に触媒核を付与した。

【0069】(9) 以下に示す組成の無電解銅めっき浴中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ3 μ mの無電解銅めっき膜12を形成した（図9参照）。

17

〔無電解めっき液〕

EDTA	150 g/l
硫酸銅	20 g/l
HCHO	30 ml/l
NaOH	40 g/l
α 、 α' -ピピリジル	80 mg/l
PEG	0.1 g/l

〔無電解めっき条件〕70℃の液温度で30分

【0070】(10)前記(9)で形成した無電解銅めっき膜12上に市販の感光性樹脂フィルム（ドライフィルム）を*10

〔電解めっき液〕

硫酸	180 g/l
硫酸銅	80 g/l
添加剤（アトテックジャパン製 商品名：カパラシドGL）	1 ml/l

〔電解めっき条件〕

電流密度	1.2 A/dm ²
時間	30分
温度	室温

【0072】(12)めっきレジスト3を5%KOHをスプレーして剥離除去した後、そのめっきレジスト3下の無電解めっき膜12を、硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜12と電解銅めっき膜13からなる厚さ18 μ mの内層導体回路5を形成した。さらに、粗化面11に残っているPdをクロム酸（800g/l）に1～2分浸漬して除去した（図12参照）。

【0073】(13)導体回路5を形成した基板を、硫酸銅8g/l、硫酸ニッケル0.6g/l、クエン酸15g/l、次亜リン酸ナトリウム29g/l、ホウ酸31g/l、界面活性剤0.1g/lからなるpH=9の無電解めっき液に浸漬し、該導体回路5の表面に厚さ3 μ mの銅-ニッケル-リンからなる粗化層11を形成した。このとき、粗化層11をEPMA（蛍光X線分析装置）で分析したところ、Cu:98mol%、Ni:1.5mol%、P:0.5mol%の組成比であった。そしてさらに、その基板を水洗いし、0.1mol/lホウふっ化スズ-1.0mol/lチオ尿素液からなる無電解スズ置換めっき浴に50℃で1時間浸漬し、前記粗化層11の表面に厚さ0.3 μ mのスズ置換めっき層を形成した（図13参照、但し、スズ置換層は図示しない）。

【0074】(14)次に、前記(4)の工程に従って、接着剤層2をさらに設け、その表面にポリエチレンテレフタレートフィルム（透光性フィルム）を貼着した後、ステンレス板で配線板を挟み、20kgf/cm²で加圧し、加熱炉内で65℃で加熱しながら、20分間加熱プレスした。この加熱プレスにより、接着剤層2の表面を平坦化して層間樹脂絶縁層とした（図14参照）。

【0075】(15)そして前記(5)～(13)の工程を繰り返すことにより、さらに導体回路を設け、その導体回路の表面に銅-ニッケル-リンからなる粗化層11を設けた。但し、粗化層11の表面にはスズ置換めっき層を形成しな

18

*熱圧着して貼り付け、さらに、このドライフィルム上に、クロム層によってめっきレジスト非形成部分がマスクパターンとして描画された厚さ5mmのソーダライムガラス基板を、クロム層が形成された側をドライフィルムに密着させて載置し、110mJ/cm²で露光し、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15 μ mのめっきレジスト3のパターンを設けた（図10参照）。

【0071】(11)次に、めっきレジスト非形成部分に、以下に示す条件で電解銅めっきを施し、厚さ15 μ mの電解銅めっき膜13を形成した（図11参照）。

20 かった（図15～19参照）。

【0076】(16)一方、DMDGに溶解させた60重量%のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製）のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー（分子量4000）を46.67重量部、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル製、商品名：エビコート1001）15.0重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）1.6重量部、感光性モノマーである多価アクリルモノマー（日本化薬製、商品名：R604）3重量部、同じく多価アクリルモノマー（共栄社化学製、商品名：DPE6A）1.5重量部、分散系消泡剤（サンプロコ社製、商品名：S-65）0.71重量部を混合し、さらにこれらの混合物に対して光開始剤としてのベンゾフェノン（関東化学製）2重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン（関東化学製）0.2重量部を加えて、粘度を25℃で2.0Pa・sに調整したソルダーレジスト組成物を得た。なお、粘度測定は、B型粘度計（東京計器、DVL-B型）で60rpmの場合はローターNo.4、6rpmの場合はローターNo.3によった。

40 【0077】(17)前記(15)で得た基板の両面に、上記ソルダーレジスト組成物を20 μ mの厚さで塗布した。次いで、70℃で20分間、70℃で30分間の乾燥処理を行った後、クロム層によってソルダーレジスト開口部の円パターン（マスクパターン）が描画された厚さ5mmのソーダライムガラス基板を、クロム層が形成された側をソルダーレジスト層に密着させて載置し、1000mJ/cm²の紫外線で露光し、DMTG現像処理した。そしてさらに、80℃で1時間、100℃で1時間、120℃で1時間、150℃で3時間の条件で加熱処理し、はんだパッドの上面、バイアホールとそのランド部分を開口した（開口径200 μ m）

50

ソルダーレジスト層14のパターン（厚み $20\mu\text{m}$ ）を形成した。

【0078】(19)次に、ソルダーレジスト層14を形成した基板を、塩化ニッケル 30g/l 、次亜リン酸ナトリウム 10g/l 、クエン酸ナトリウム 10g/l からなる $\text{pH}=5$ の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ $5\mu\text{m}$ のニッケルめっき層15を形成した。さらに、その基板を、シアン化金カリウム 2g/l 、塩化アンモニウム 75g/l 、クエン酸ナトリウム 50g/l 、次亜リン酸ナトリウム 10g/l からなる無電解金めっき液に 93°C の条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層15上に厚さ $0.03\mu\text{m}$ の金めっき層16を形成した。

【0079】(20)そして、ソルダーレジスト層14の開口部に、はんだペーストを印刷して 200°C でリフローすることによりはんだバンプ（はんだ体）17を形成し、はんだバンプを有するプリント配線板を製造した（図20参照）。

【0080】（実施例2）セミアディティブ法 $0.92\mu\text{m}$

以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。即ち、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を34重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックスM315）4重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュアー907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、商品名：DET-X-S）0.2重量部、さらにエポキシ樹脂粒子（三洋化成製、商品名：ポリマーボールSS-001、この粒子の粒度分布を図26に示す。この粒子の平均粒子径はメジアン径で $0.92\mu\text{m}$ であり、標準偏差0.275である。この粒子は、 $0.10\mu\text{m}\sim 1.98\mu\text{m}$ の範囲に分布しており、その粒度分布のピークにおける粒径は $1.00\mu\text{m}$ で、図26から明らかであるようにそのピークは一つである。なお、粒度分布の測定は、島津製作所製、島津レーザー回折式粒度分布測定装置：SALD-2000を使用した。）25重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度 $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ に調整し、続いて3本ロールで混練して得た感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を用いた。

【0081】（実施例3）フルアディティブ法

(1) DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミ

ダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックスM315）4重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュアー907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、商品名：DET-X-S）0.2重量部、さらに、エポキシ樹脂粒子（三洋化成製、商品名：ポリマーボールS-031、この粒子の粒度分布を図25に示す。この粒子の平均粒子径はメジアン径で $0.51\mu\text{m}$ であり、標準偏差0.193である。この粒子は、 $0.09\mu\text{m}\sim 1.32\mu\text{m}$ の範囲に分布しており、その粒度分布のピークにおける粒径は $0.58\mu\text{m}$ で、図25から明らかであるようにそのピークは一つである。なお、粒度分布の測定は、島津製作所製、島津レーザー回折式粒度分布測定装置：SALD-2000を使用した。）25重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度 $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ に調整し、続いて3本ロールで混練して感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を得た。

【0082】(2) 実施例1の(1),(2)に従って得たコア基板に、前記(1)で得た無電解めっき用接着剤溶液をロールコートで両面に塗布し、水平状態で20分間放置してから、 60°C で30分間の乾燥を行い、厚さ $60\mu\text{m}$ の接着剤層2を形成した。

【0083】(3) 前記(2)で基板の両面に形成した接着剤層2の上に、粘着剤を介してポリエチレンテレフタレートフィルム（透光性フィルム）を貼着した。そして、厚さ $5\mu\text{m}$ の遮光インクによってバイアホールと同形の円パターン（マスクパターン）が描画された厚さ 5mm のソーダライムガラス基板を、円パターンが描画された側を接着剤層2に密着させて載置し、紫外線を照射して露光した。

【0084】(4) 露光した基板をDMTG（トリエチレングリコールジメチルエーテル）溶液でスプレー現像することにより、接着剤層2にバイアホールとなる $100\mu\text{m}\phi$ の開口を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯にて $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光し、 100°C で1時間、その後 150°C で5時間にて加熱処理することにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口（バイアホール形成用開口）6を有する厚さ $50\mu\text{m}$ の接着剤層2を形成した。なお、バイアホールとなる開口6には、粗化層11を部分的に露出させた（図7参照）。

【0085】(5) バイアホール形成用開口6を形成した基板を、クロム酸に2分間浸漬し、接着剤層2の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去して、当該接着剤層2の表面を粗化し、その後、中和溶液（シプレイ社製）に浸漬してから水洗した（図8参照）。

【0086】(6) 一方、DMDGに溶解させたクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、商品名：EO-CN-103S）のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付

与のオリゴマー（分子量4000）46.7重量部、メチルエチルケトンに溶解させた80重量部のビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル製、商品名：エピコート1001）15.0重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）1.6重量部、感光性モノマーである多価アクリレート（日本化薬製、R-604）3重量部、同じく多価アクリルモノマー（共栄社化学製、商品名：DPE-6A）1.5重量部を混合し、さらにこれらの混合物の全重量に対してアクリル酸エステルの重合体（共栄社化学製、商品名：ポリフロー75）0.5重量部を混合して攪拌し、混合液Aを調製した。また、光開始剤としてのベンゾフェノン（関東化学製）2重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン（関東化学製）0.2重量部を40℃に加熱した3重量部のDMDGに溶解させて混合液Bを調製した。そして、上記混合液Aと上記混合液Bを混合して液状レジストを得た。

【0087】(7) 前記(5)の処理を終えた基板上に、上記液状レジストをロールコーターを用いて塗布し、60℃で30分間の乾燥を行い、厚さ30μmのレジスト層を形成した。次いで、L/S（ラインとスペースとの比）=50/50の導体回路パターンの描画されたマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により1000mJ/cm²で露光し、DMDGでスプレー現像処理することにより、基板上に導体回路パターン部の抜けためっき用レジストを形成し、さらに、超高圧水銀灯にて6000mJ/cm²で露光し、100℃で1時間、その後、150℃で3時間の加熱処理を行い、接着剤層（層間樹脂絶縁層）2の上に永久レジスト3を形成した（図21参照）。

【0088】(8) 永久レジスト3を形成した基板を、100g/lの硫酸水溶液に浸漬処理して触媒核を活性化した後、下記組成を有する無電解銅-ニッケル合金めっき浴を用いて一次めっきを行い、レジスト非形成部分に厚さ約1.7μmの銅-ニッケル-リンめっき薄膜を形成した。このとき、めっき浴の温度は60℃とし、めっき浸漬時間は1時間とした。

金属塩… CuSO₄・5H₂O : 6.0 mM (1.5 g/l)
 … NiSO₄・6H₂O : 95.1 mM (25 g/l)
 錯化剤… Na₃C₆H₅O₇ : 0.23M (60 g/l)
 還元剤… NaPH₂O₂・H₂O : 0.19M (20 g/l)
 pH調節剤… NaOH : 0.75M (pH=9.5)
 安定剤… 硝酸鉛 : 0.2 mM (80ppm)
 界面活性剤 : 0.05 g/l

なお、析出速度は、1.7 μm/時間とした。

【0089】(9) 一次めっき処理した基板を、めっき浴から引き上げて表面に付着しているめっき液を水で洗い流し、さらに、その基板を酸性溶液で処理することにより、銅-ニッケル-リンめっき薄膜表層の酸化皮膜を除去した。その後、Pd置換を行うことなく、銅-ニッケル-リンめっき薄膜上に、下記組成の無電解銅めっき浴を用いて二次めっきを施すことにより、アディティブ法

による導体として必要な外層導体パターンおよびバイアホール（BVH）を形成した（図22参照）。このとき、めっき浴の温度は50～70℃とし、めっき浸漬時間は90～360分とした。

金属塩… CuSO₄・5H₂O : 8.6 mM

錯化剤… TEA : 0.15M

還元剤… HCHO : 0.02M

その他… 安定剤（ビビリジル、フェロシアン化カリウム等）：少量

析出速度は、6 μm/時間

【0090】(10)このようにしてアディティブ法による導体層を形成した後、#600のベルト研磨紙を用いたベルトサンダー研磨により、基板の片面を、永久レジストの上面と導体回路上面ならびにバイアホールのランド上面とが揃うまで研磨した。引き続き、ベルトサンダーによる傷を取り除くためにバフ研磨を行った（バフ研磨のみでもよい）。そして、他方の面についても同様に研磨して、基板両面が平滑なプリント配線基板を得た。

【0091】(11)そして、表面を平滑化したプリント配線基板を、硫酸銅8g/l、硫酸ニッケル0.6g/l、クエン酸15g/l、次亜リン酸ナトリウム29g/l、ホウ酸31g/l、界面活性剤0.1g/lからなるpH=9の無電解めっき液に浸漬し、厚さ3μmの銅-ニッケル-リン合金からなる粗化層11を基板表面に露出している導体表面に形成した（図23参照）。その後、前述の工程を繰り返すことにより、アディティブ法による導体層を更にもう一層形成し、このようにして配線層をビルドアップすることにより6層の多層プリント配線板を得た。

【0092】(12)さらに、実施例1の(16)～(20)の工程に従ってソルダーレジスト層14とはんだバンプ17を形成し、はんだバンプ17を有するプリント配線板を製造した（図24参照）。

【0093】（比較例1）セミアディティブ法（3.9 μm/0.5 μm）

以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。即ち、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を34重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックスM315）4重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュアー907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、商品名：DET-X-S）0.2重量部、さらにエポキシ樹脂粒子（東レ製、商品名：トレパール）の平均粒径3.9μmのものを10重量部、平均粒径0.5μmのものを25重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重

量部を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度7 Pa・s に調整し、続いて3本ロールで混練して得た感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を用いた。

【0094】（比較例2）セミアディティブ法

（1.6 μ m 粉碎粉+エポキシ/PESマトリックス）

(1) 特開昭61-276875号公報（USP 4752499号、USP 5921472号）に準じてエポキシ樹脂粒子を調製した。即ち、エポキシ樹脂（三井石油化学工業製、商品名：TA-1800）を熱風乾燥器内にて180℃で4時間乾燥して硬化させ、この硬化させたエポキシ樹脂を粗粉碎してから、液体窒素で凍結させながら超音波ジェット粉碎機（日本ニューマチック工業製、商品名：アキュカットB-18型）を使用して分級し、平均粒径1.6 μ mのエポキシ樹脂粒子を調製した。

【0095】(2) プリント配線板の製造は、以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様である。即ち、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を34重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックスM315）4重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュアー907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、商品名：DETX-S）0.2重量部、さらに上記(1)のエポキシ樹脂粒子の平均粒径1.6 μ mのものを35重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度7 Pa・s に調整し、続いて3本ロールで混練して得た感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を用いた。

【0096】（比較例3）セミアディティブ法

（1.6 μ m 粒子+エポキシ/PESマトリックス）

以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。即ち、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を34重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックスM315）4重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュアー907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、商品名：DETX-S）0.2重量部、さらにエポキシ樹脂粒子（東レ製、商品名：トレパール）の平均粒径1.6 μ mの

ものを35重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度7 Pa・s に調整し、続いて3本ロールで混練して得た感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を用いた。

【0097】（比較例4）フルアディティブ法（3.9 μ m / 0.5 μ m）

以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例3と同様にしてはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。即ち、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を34重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックスM315）4重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュアー907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、商品名：DETX-S）0.2重量部、さらにエポキシ樹脂粒子（東レ製、商品名：トレパール）の平均粒径3.9 μ mのものを10重量部、平均粒径0.5 μ mのものを25重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度7 Pa・s に調整し、続いて3本ロールで混練して得た感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を用いた。

【0098】（比較例5）フルアディティブ法

（1.6 μ m 粉碎粉+エポキシ/PESマトリックス）

(1) 特開昭61-276875号公報に準じてエポキシ樹脂粒子を調製した。即ち、エポキシ樹脂（三井石油化学工業製、商品名：TA-1800）を熱風乾燥器内にて180℃で4時間乾燥して硬化させ、この硬化させたエポキシ樹脂を粗粉碎してから、液体窒素で凍結させながら超音波ジェット粉碎機（日本ニューマチック工業製、商品名：アキュカットB-18型）を使用して分級し、平均粒径1.6 μ mのエポキシ樹脂粒子を調製した。

【0099】(2) プリント配線板の製造は、以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例3と同様である。即ち、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を34重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックスM315）4重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュアー907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、商品名：DETX-S）0.2重量部、さらに上記(1)のエポキシ

樹脂粒子の平均粒径 $1.6\mu\text{m}$ のものを35重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度 $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ に調整し、続いて3本ロールで混練して感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を用いた。

【0100】（比較例6）フルアディティブ法

（ $1.6\mu\text{m}$ 粒子+エポキシ/PESマトリックス）

以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例3と同様にしてはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。即ち、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を34重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックスM315）4重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュアー907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、商品名：DET-X-S）0.2重量部、さらにエポキシ樹脂粒子（東レ製、トレパール）の平均粒径 $1.6\mu\text{m}$ のものを35重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度 $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ に調整し、続いて3本ロールで混練して得た感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を用いた。

【0101】（比較例7）セミアディティブ法

$5.5\mu\text{m}/0.5\mu\text{m}$ （特開平7-34048号、USP5519177号公報）

以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。即ち、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を34重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるトリメチルトリアクリレート（TMPTA）5重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュアー907）2重量部、さらにエポキシ樹脂粒子（東レ製、商品名：トレパール）の平均粒径 $5.5\mu\text{m}$ のものを10重量部、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを5重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度 $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ に調整し、続いて3本ロールで混練して得た感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を用いた。

【0102】（比較例8）フルアディティブ法

$5.5\mu\text{m}/0.5\mu\text{m}$ （特開平7-34048号、USP5519177

号公報）

以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例2と同様にしてはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。即ち、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を34重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるトリメチルトリアクリレート（TMPTA）5重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュアー907）2重量部、さらにエポキシ樹脂粒子（東レ製、商品名：トレパール）の平均粒径 $5.5\mu\text{m}$ のものを10重量部、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを5重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度 $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ に調整し、続いて3本ロールで混練して得た感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を用いた。

【0103】このようにして製造した実施例および比較例にかかるプリント配線板について以下に示す試験ならびに評価を行った。

- ①. 実施例1～3および比較例1～8の配線板について、JIS-C-6481に従い、ピール強度を測定した。
- ②. 実施例1～3および比較例1～8の配線板について、配線板をクロスカットし、その断面の金属顕微鏡観察により、粗化面の窪みの深さを測定した。
- ③. 実施例1、2および比較例1～3、7の配線板について表面抵抗値を測定した。
- ④. 実施例3および比較例4～6、8の配線板について、湿度85%、温度 130°C 、電圧3.3Vの条件下で48時間放置し、表面抵抗値を測定した。
- ⑤. 実施例1～3および比較例1～8の配線板について、 $-55^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ で500回のヒートサイクル試験を実施し、クラックの有無を調べた。
- ⑥. 実施例1～3および比較例1～8の配線板について、L/Sの形成限界を調べた。
- ⑦. 実施例1～3および比較例1～8の配線板について、加熱試験を実施した。この試験の条件は、 128°C で48時間である。この加熱試験によれば、バイアホール形成用開口部に樹脂残りとあると、バイアホールの剥離が発生する。このような剥離の有無をバイアホールの導通抵抗により測定し、導通抵抗が上がった場合にバイアホールの剥離が有ると認定した。
- ⑧. 実施例1～3および比較例1～8の配線板について、それぞれ100枚の配線板を作成し、層間絶縁破壊の発生割合を測定した。

【0104】これらの試験ならびに評価の結果を表1に示す。

【表1】

		耐熱性樹脂 粒子の粒子 径 (μm)	ピール 強度 (kg/cm)	粗化面の 窪み深さ (μm)	表面抵抗 (Ω)	高温多湿条件 放置後の表面 抵抗 (Ω)	クラックの 有無	L/Sの 限界 (μm)	バイアホール 剥離の有無	絶縁破壊の 発生率 (%)
実施例	1	0.51	1.0	3	2×10^{14}	測定せず	無	20/20	無	0
	2	0.92	1.0	3	1×10^{14}	測定せず	無	20/20	無	0
	3	0.51	1.0	3	測定せず	3×10^{12}	有 (2)	20/20	無	0
比較例	1	混合物 3.9/0.5	1.9	10	4×10^9	測定せず	無	40/40	無	10
	2	破碎粒子 1.6	1.4	4	8×10^{13}	測定せず	有 (1)	20/20	有	0
	3	球状粒子 1.6	1.0	4	1×10^{14}	測定せず	無	20/20	有	0
	4	混合物 3.9/0.5	2.0	10	測定せず	5×10^{10}	有 (2)	40/40	無	10
	5	破碎粒子 1.6	1.4	4	測定せず	7×10^{11}	有 (1) (2)	20/20	有	0
	6	球状粒子 1.6	1.0	4	測定せず	2×10^{12}	有 (2)	20/20	有	0
	7	混合物 5.5/0.5	2.6	11	2×10^9	測定せず	無	45/45	無	15
	8	混合物 5.5/0.5	2.7	11	測定せず	2×10^{10}	有 (2)	45/45	無	15

(1) 導体回路のアンカーを起点としたクラック

(2) めっきレジストと導体回路の界面を起点としたクラック

【0105】①. この表に示す結果から明らかなように、本発明の無電解めっき用接着剤を用いれば、粗化面の窪みの深さが従来に比べて浅くても ($3 \mu\text{m}$)、実用的なピール強度 $1.0\text{kg}/\text{cm}$ を達成することができる。これにより、本発明のプリント配線板は、パターンのL/Sをさらに小さくすることが可能となる。

②. また、本発明にかかる無電解めっき用接着剤およびプリント配線板で使用される耐熱性樹脂粒子は、その平均粒径が $1.5 \mu\text{m}$ 以下であり、その粒度分布から理解できるように最大粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満にあるので、粗化处理によって層間に空隙が発生せず、上層と下層との導通による層間絶縁の破壊もない。

③. さらに、下層側の導体回路表面が粗化された基板の層間樹脂絶縁層に、バイアホール形成用の開口を設ける場合、その粗化面に樹脂が残存する。この点について、実施例1、2と比較例2、3を比較すると、 $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子が存在することで、粗化处理時にこのような樹脂残りの除去が可能となり、加熱試験でもバイアホールの剥離を起こさないと推定される。

④. 実施例1、2の配線板は、比較例1、7よりも表面抵抗値が高い。これは、比較例1の配線板では、粗化面の窪みが深すぎて、無電解めっき膜が溶解除去できず残存しているためと考えられる。

⑤. 実施例3の配線板は、高温多湿条件下に曝しても表面抵抗値が低下しない。これに対し、比較例4、8の配線板は、高温多湿条件下に曝すと、表面抵抗値が低下してしまう。これは、実施例3に比べて比較例4、8の配線板は、粗化面の窪みが深いために触媒核Pdが多量に

付着しており、これが表面抵抗を低下させる原因であると推定している。

⑤. 実施例1、2と比較例1、7の配線板は、ヒートサイクルにより、全くクラックは発生しなかった。これに対し、実施例3と比較例4、5、6、8の配線板は、めっきレジストと導体回路の界面を起点として層間樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）にクラックが発生した。

⑥. 比較例2、5の配線板は、導体回路下のアンカー窪みを起点とするクラックが無電解めっき用接着剤層に発生した。これは、破碎粉末の場合、形状が角張っているため、形成されたアンカー窪みも角張っており、ヒートサイクル時に応力集中が起き、クラックが発生するものと考えられる。即ち、このような破碎粉末を使用すると、ピール強度は向上するが、ヒートサイクル時にクラックが発生してしまう。

【0106】なお、特開昭61-276875号公報の実施例では、樹脂マトリックスとしてエポキシ変成ポリイミド樹脂を使用しているため、靱性値がエポキシ-PE S樹脂より高く、ピール強度 $1.6\text{kg}/\text{cm}$ が得られたものと考えられる。

【0107】

【発明の効果】以上説明したように本発明の無電解めっき用接着剤によれば、実用的なピール強度を確保でき、表面抵抗値も高く、しかも、L/S = $20/20 \mu\text{m}$ までの微細パターンを形成でき、粗化处理による層間絶縁破壊もないプリント配線板を提供することができる。さらに、本発明の無電解めっき用接着剤によれば、バイアホ

ール用開口の底部に残存する接着剤樹脂を粗化处理時に除去できるので、かかる接着剤を用いたプリント配線板は、加熱試験におけるバイアホール剥離もない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図2】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図3】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図4】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図5】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図6】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図7】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図8】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図9】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図10】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図11】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図12】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図13】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図14】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図15】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図16】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いた

セミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図17】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図18】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

10 【図19】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図20】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図21】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたフルアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

20 【図22】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたフルアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図23】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたフルアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

【図24】本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたフルアディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図である。

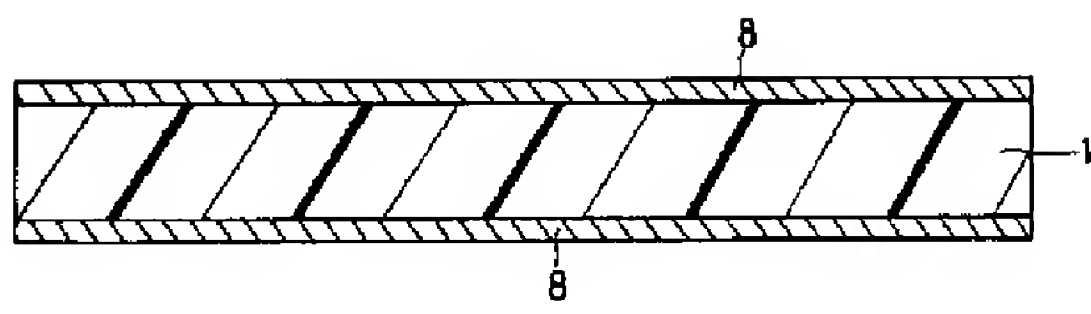
【図25】本発明にかかる耐熱性樹脂粒子の粒子径とその粒子径における耐熱性樹脂粒子の存在割合（存在量）の関係を示す粒度分布である。

30 【図26】本発明にかかる耐熱性樹脂粒子の粒子径とその粒子径における耐熱性樹脂粒子の存在割合（存在量）の関係を示す粒度分布である。

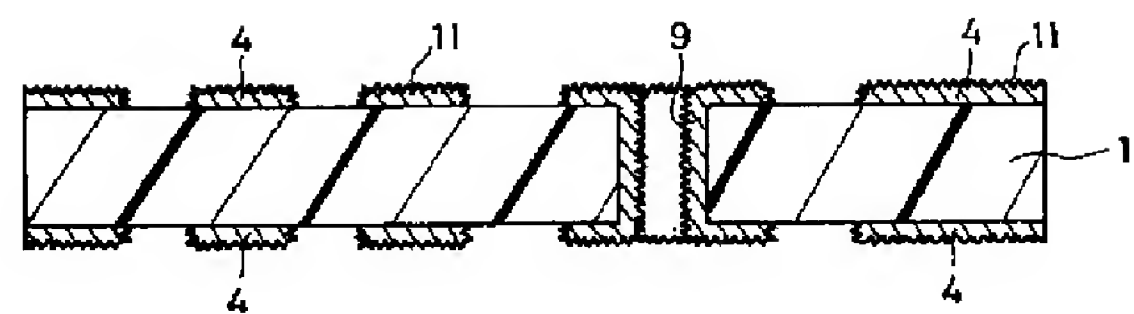
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 層間樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）
- 3 永久レジスト（めっきレジスト）
- 4 内層導体回路（内層パターン）
- 5 内層導体回路（第2層パターン）
- 6 バイアホール用開口
- 40 7 バイアホール
- 8 銅箔
- 9 スルーホール
- 10 樹脂充填剤
- 11 粗化層
- 12 無電解めっき膜
- 13 電解めっき膜
- 14 ソルダーレジスト層
- 15 ニッケルめっき層
- 16 金めっき層
- 50 17 はんだ体（はんだバンプ）

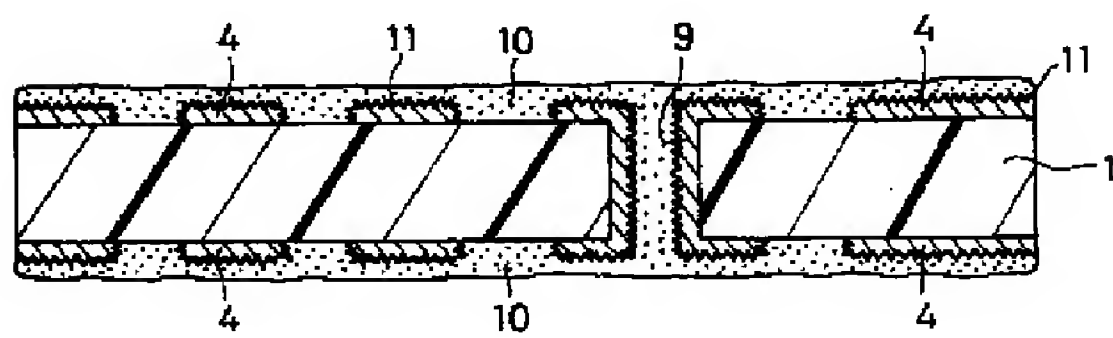
【図1】



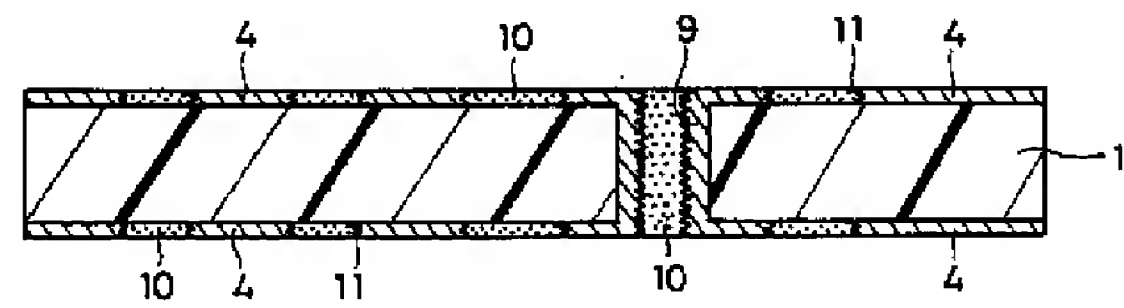
【図2】



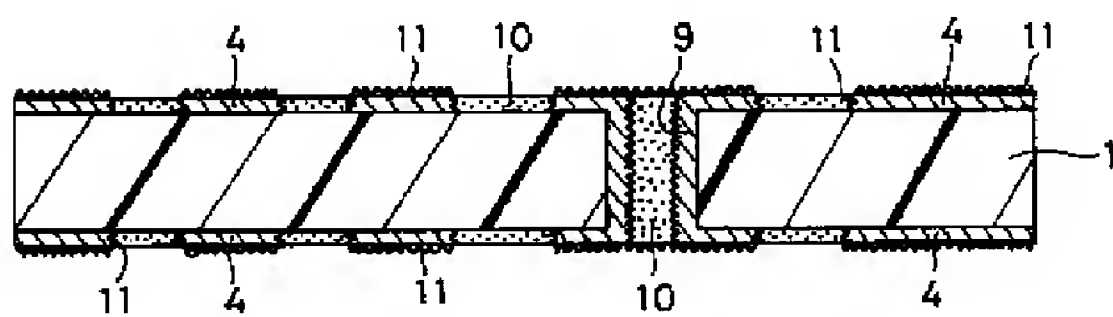
【図3】



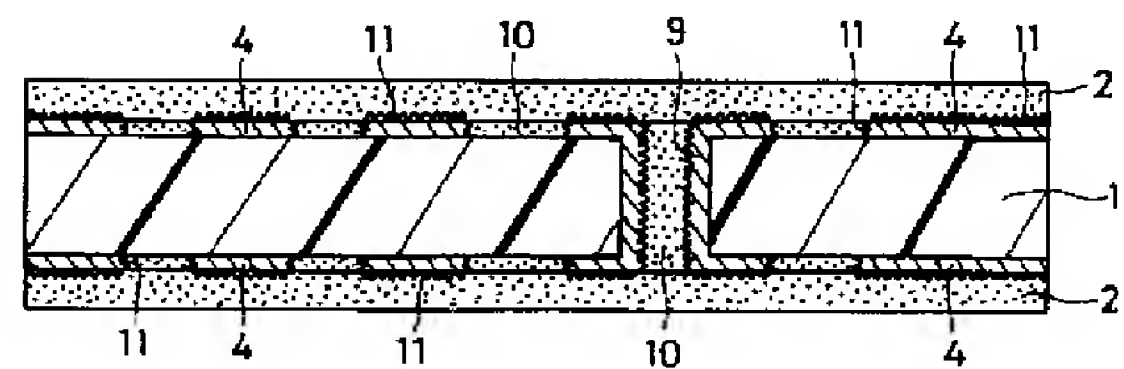
【図4】



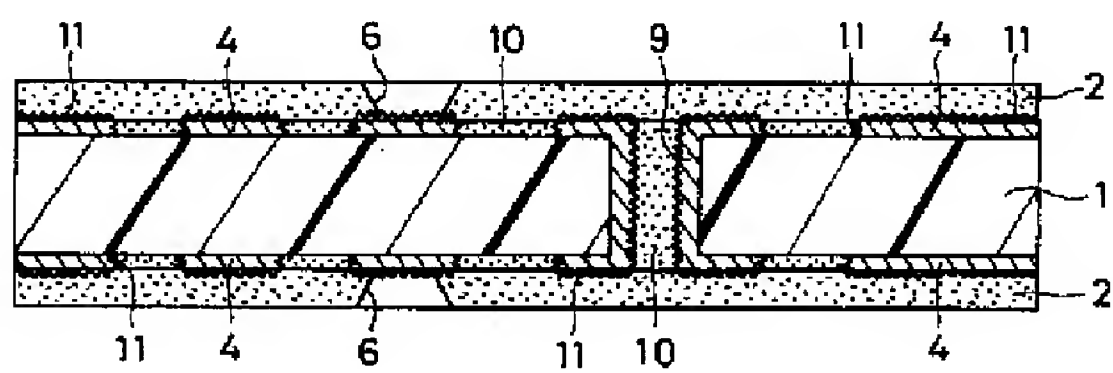
【図5】



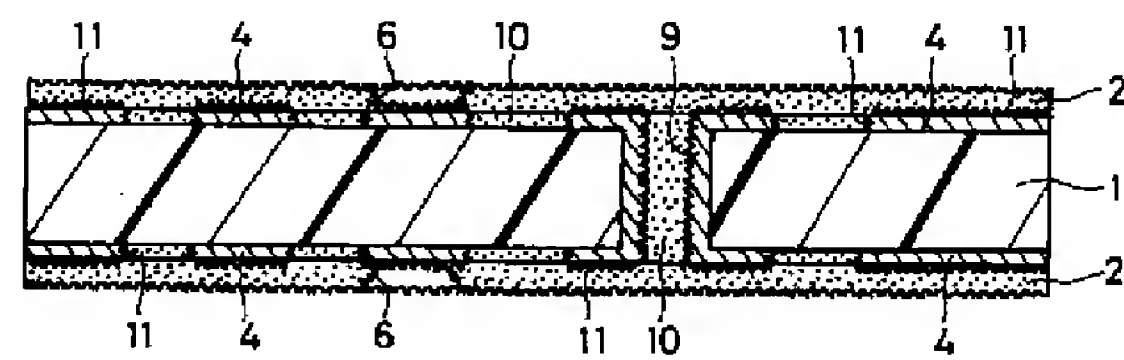
【図6】



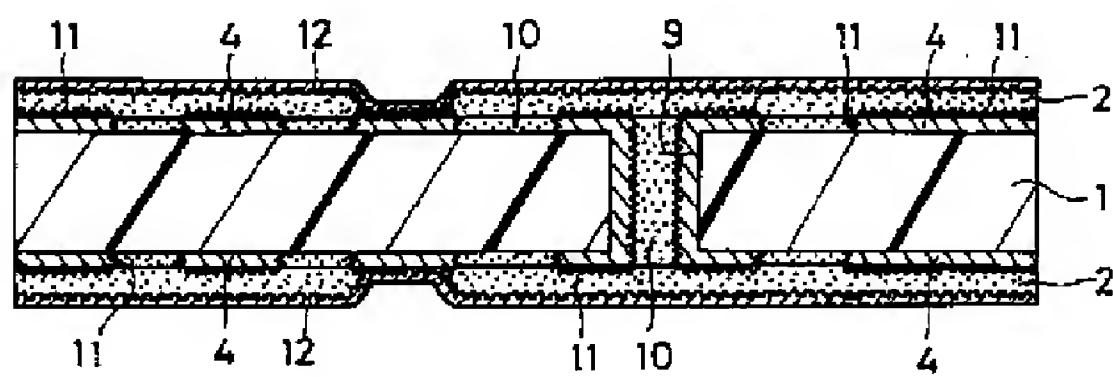
【図7】



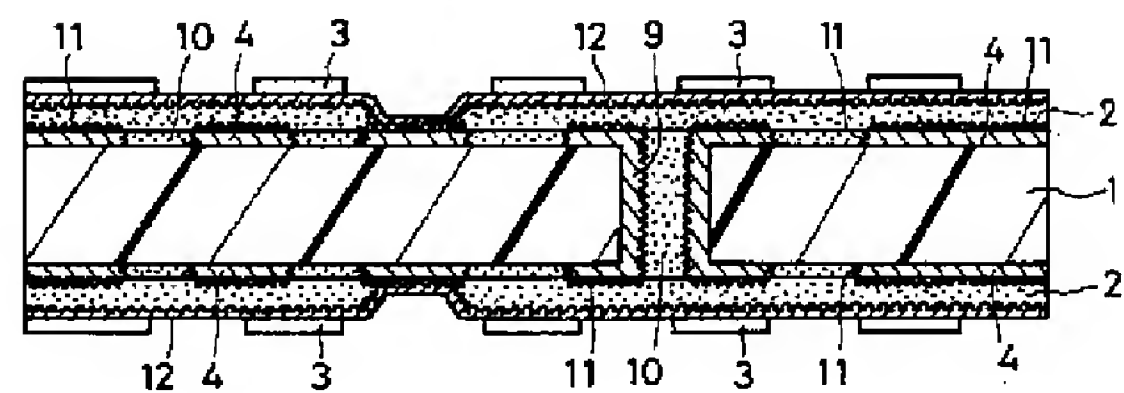
【図8】



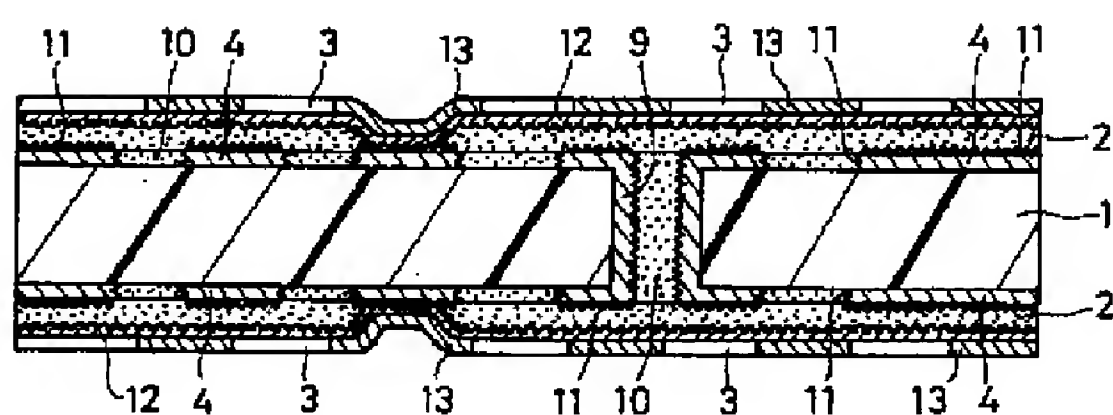
【図9】



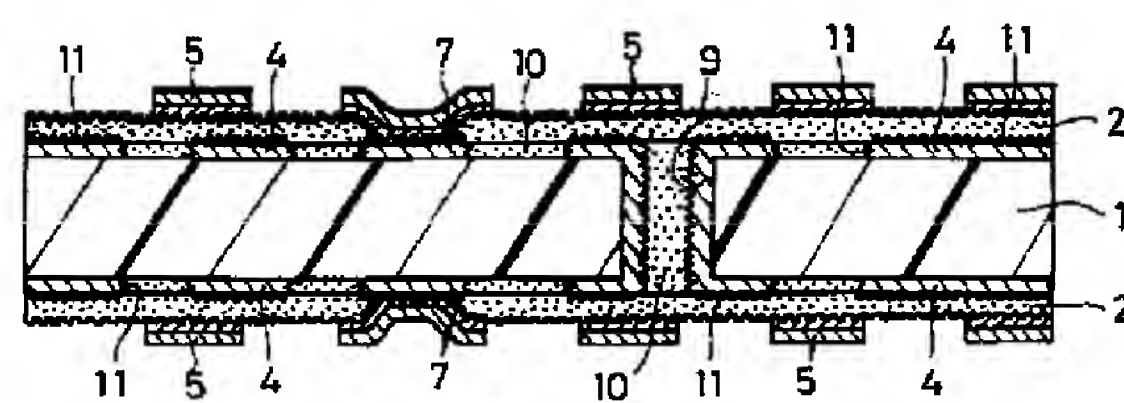
【図10】



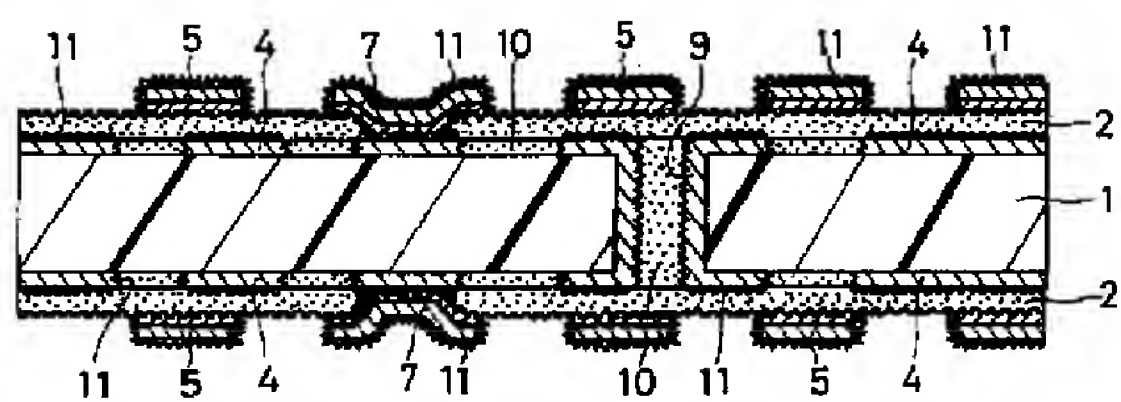
【図11】



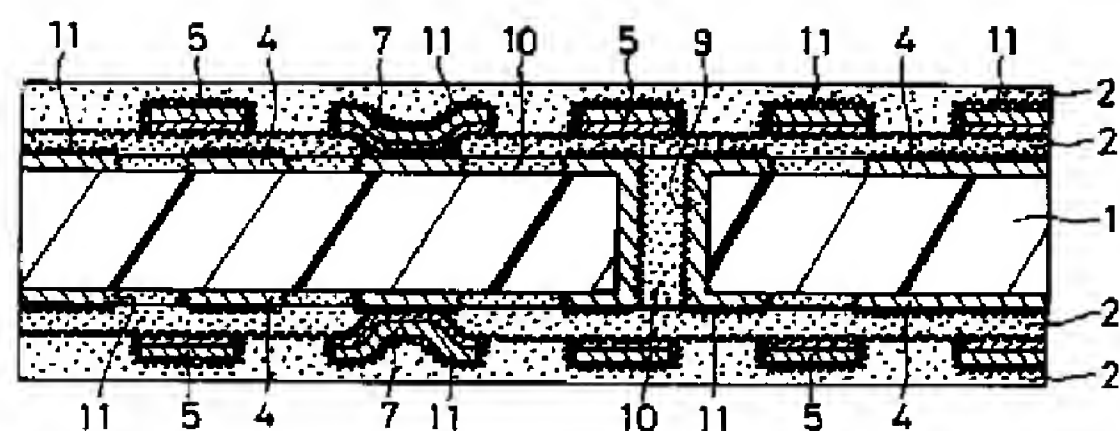
【図12】



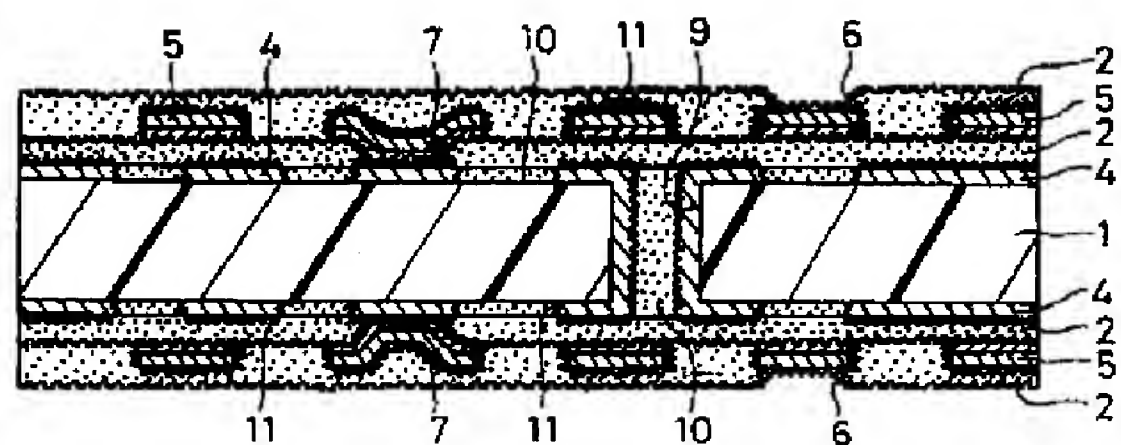
【図13】



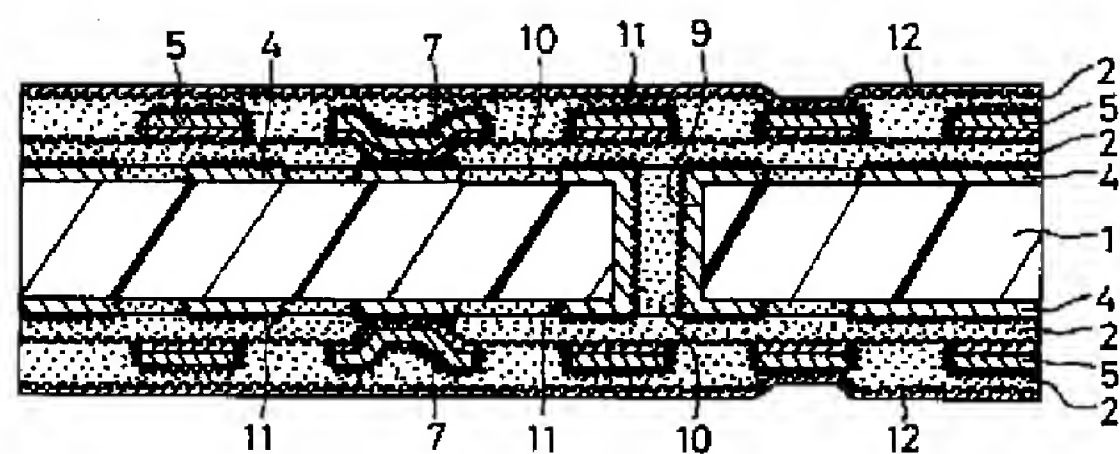
【図14】



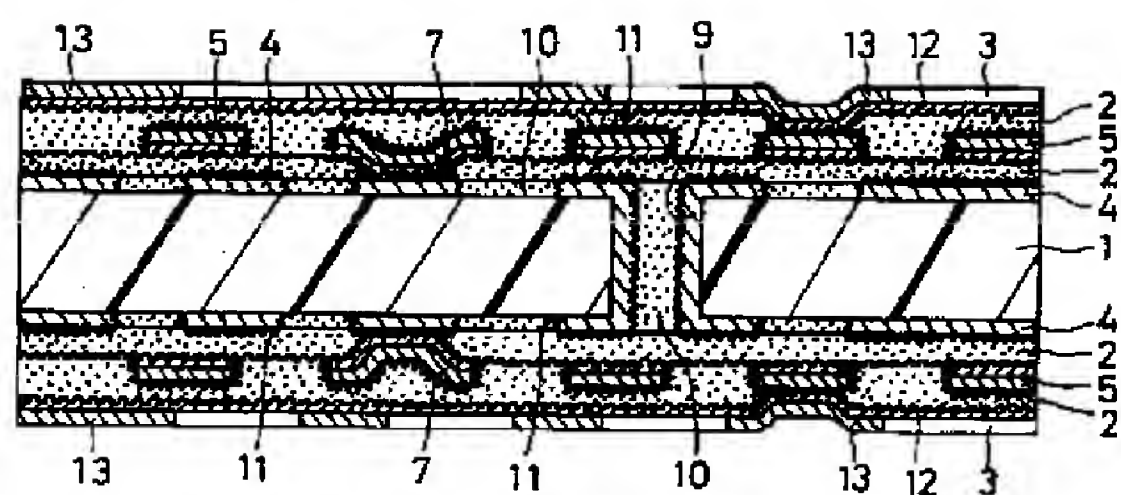
【図15】



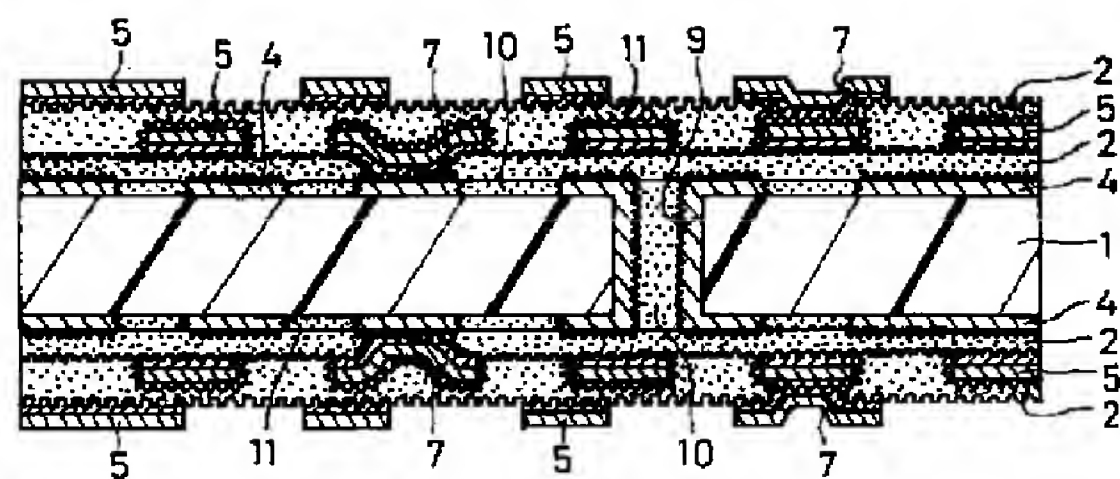
【図16】



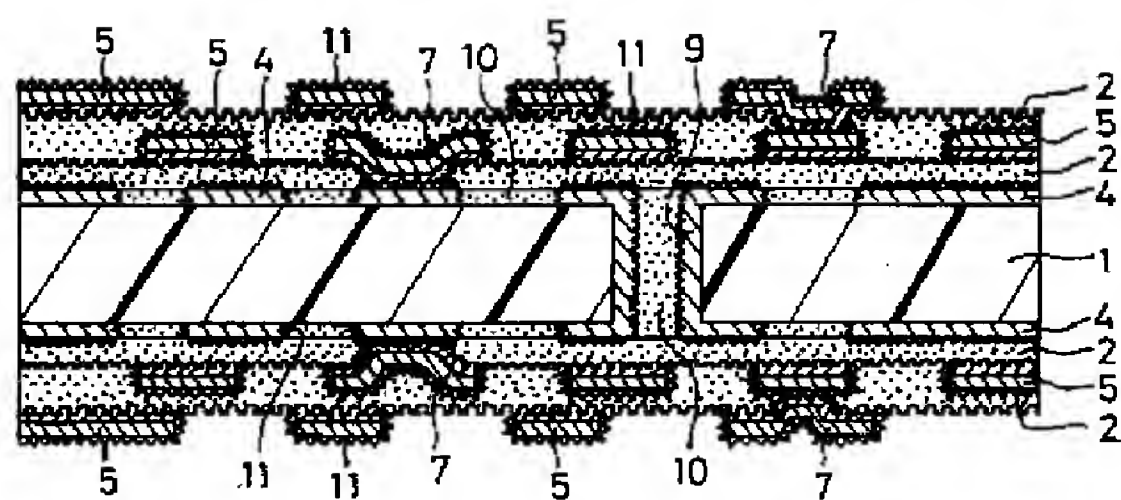
【図17】



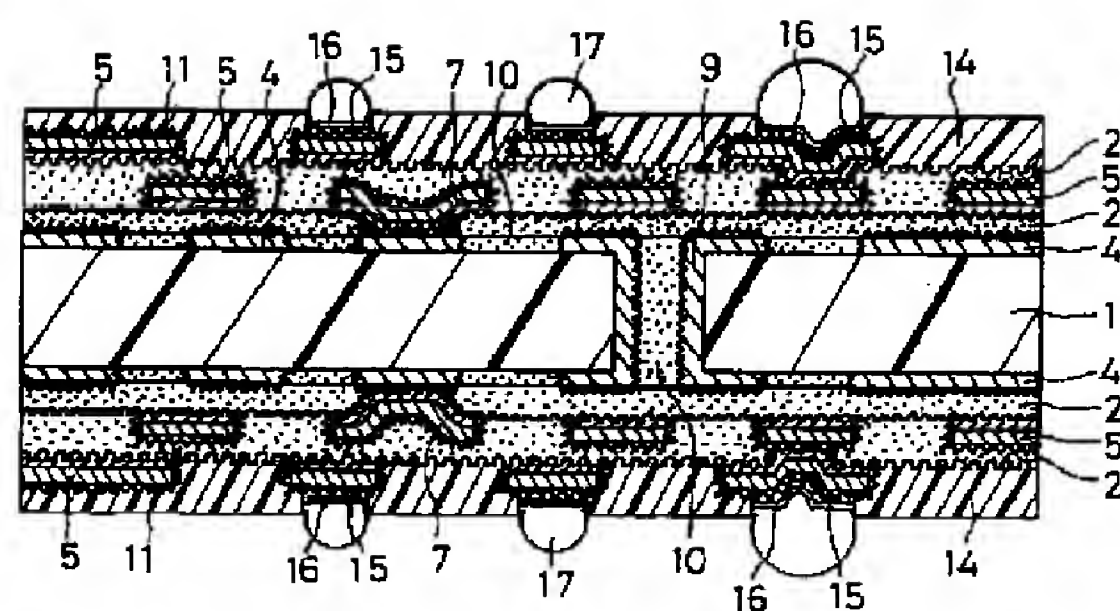
【図18】



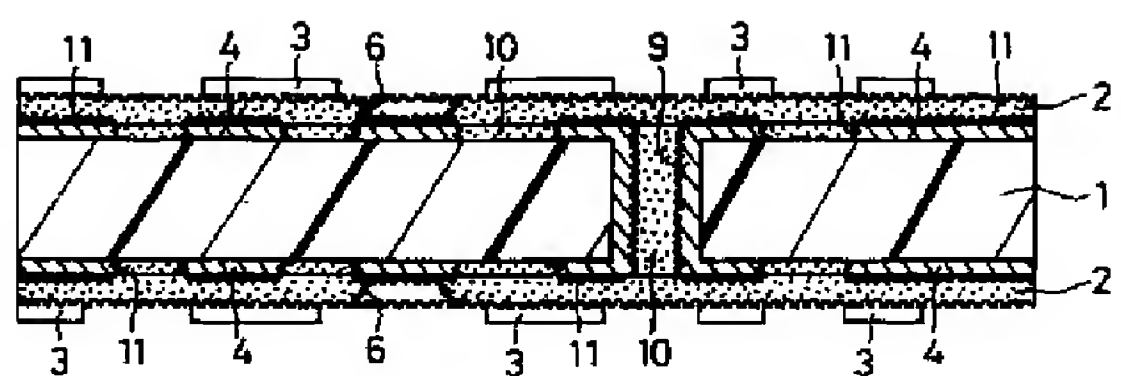
【図19】



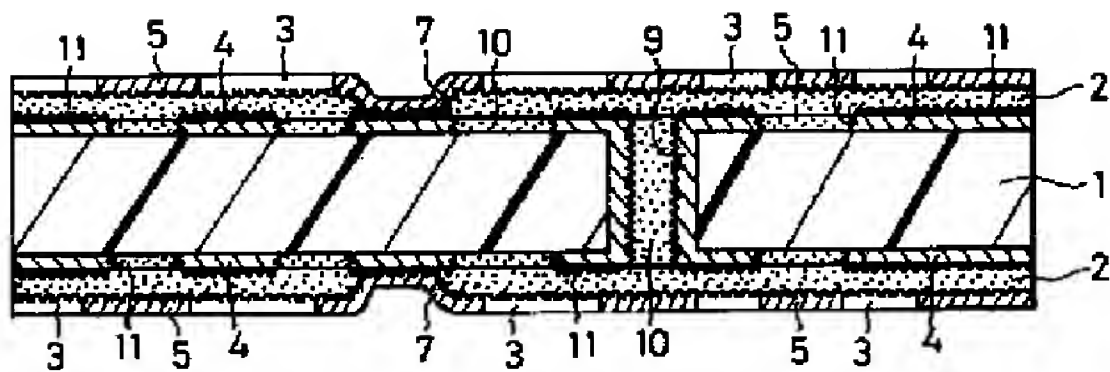
【図20】



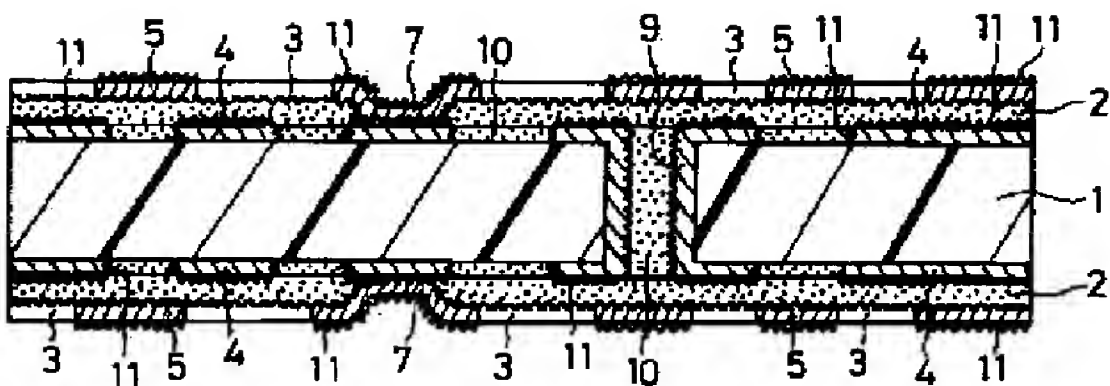
【図21】



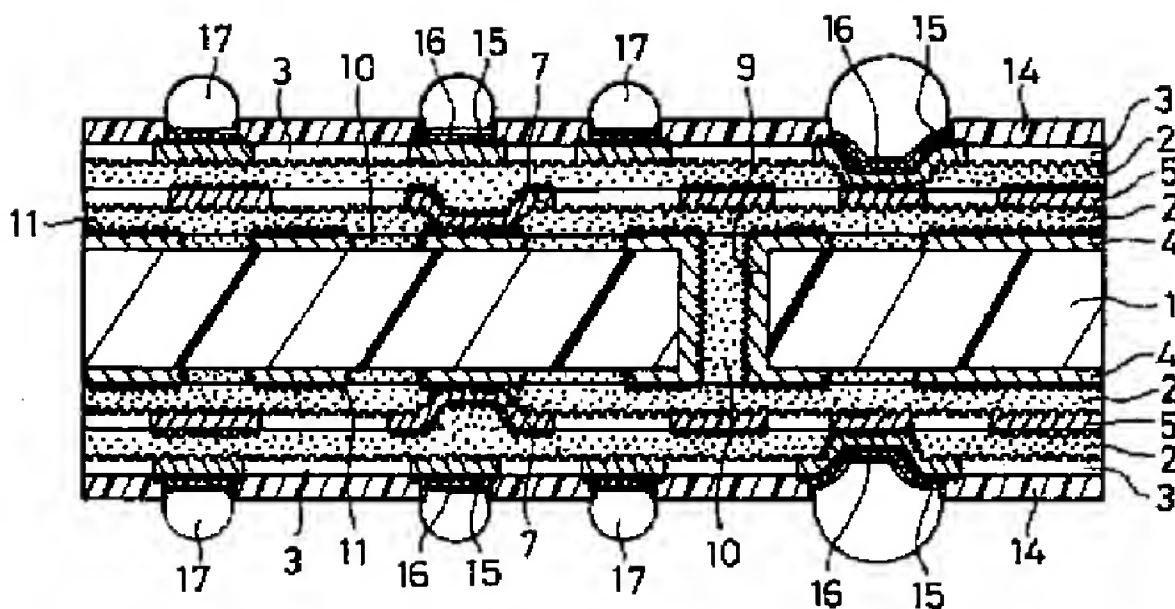
【図22】



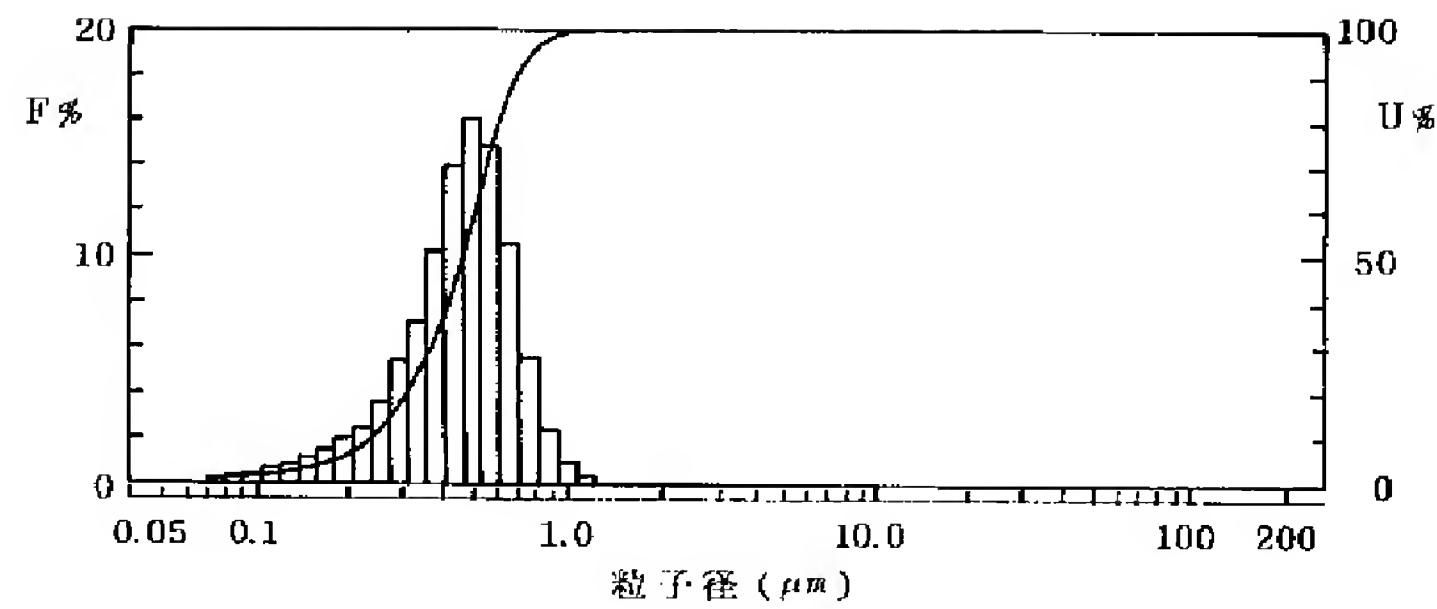
【図23】



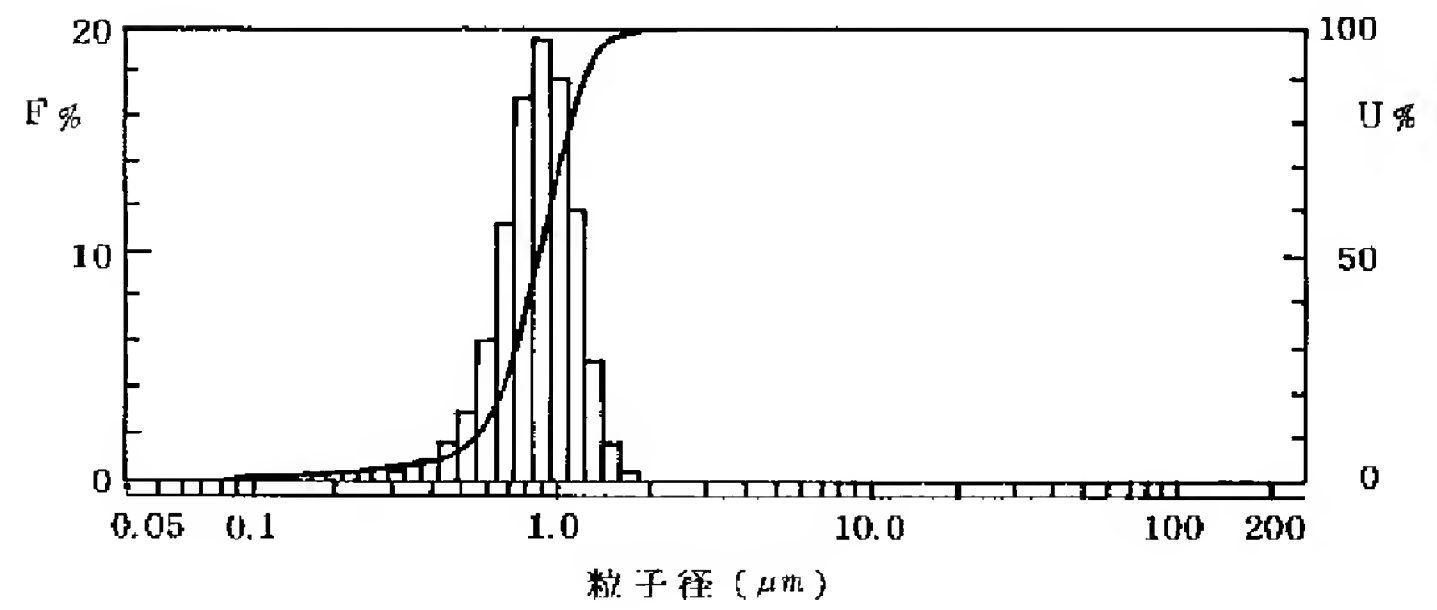
【図24】



【図25】



【図26】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
H 0 5 K 3/46

識別記号

F I
H 0 5 K 3/46

B

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-004069

(43)Date of publication of application : 06.01.1999

(51)Int.Cl.

H05K 3/38

C09J201/00

G23C 18/20

H05K 3/18

H05K 3/46

(21)Application number : 10-104422

(71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 15.04.1998

(72)Inventor : ASAI MOTOO

(30)Priority

Priority number : 09 97736 Priority date : 15.04.1997 Priority country : JP

(54) ADHESIVE FOR ELECTROLESS PLATING AND PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive for electroless plating which is advantageous for securing the reliability of insulation between lines and between layers by maintaining a practical peel strength.

SOLUTION: In an adhesive for electroless plating prepared by dispersing particles of a cured heat-resistant resin which is soluble in an acid or an oxidizing agent in a matrix of an uncured heat-resistant resin, which is insoluble in the acid or the oxidizing agent through curing treatment, the average particle diameter of the particles of the heat-resistant resin is $\leq 1.5 \mu\text{m}$, preferably, $0.1-1.0 \mu\text{m}$. More preferably, in addition, the particle diameters of the particles are adjusted, so that the diameters at the peak of the particle diameter distribution fall under a distribution in the region of $\leq 1.5 \mu\text{m}$.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In adhesives for nonelectrolytic plating which distribute a heat resistant resin particle by which curing treatment of the fusibility was carried out to acid or an oxidizer by curing treatment into a heat resistant resin matrix which is not hardened [which serves as poor solubility at acid or an oxidizer], The mean particle diameter said heat resistant resin particle Adhesives for nonelectrolytic plating being 1.5 micrometers or less.

[Claim 2]The mean particle diameter said heat resistant resin particle The adhesives for nonelectrolytic plating according to claim 1 being 0.1 - 1.0 μm .

[Claim 3]The adhesives for nonelectrolytic plating according to claim 1 or 2, wherein said heat resistant resin particle is a spherical particle.

[Claim 4]Adhesives for nonelectrolytic plating given in any 1 paragraph of claims 1-3, wherein said heat resistant resin particle is a thing with distribution that particle diameter in a peak of particle size distribution comes to a field below 1.5 μm .

[Claim 5]Adhesives for nonelectrolytic plating given in any 1 paragraph of claims 1-4 for which said heat resistant resin particle is characterized by the number of peaks of particle size distribution being one.

[Claim 6]In a printed wired board which has the adhesives layer [finishing / curing treatment] for nonelectrolytic plating by which the surface was roughened and which comes to form a conductor circuit on a roughened surface of the adhesive layer surface on a substrate, said adhesives layer, It consists of adhesives for nonelectrolytic plating which distribute a heat resistant resin particle by which curing treatment of the fusibility was carried out to acid or an oxidizer at acid or an oxidizer into a heat resistant resin matrix which is not hardened used as poor solubility by curing treatment, Mean particle diameter the heat resistant resin particle A printed wired board being 1.5 micrometers or less.

[Claim 7]The mean particle diameter said heat resistant resin particle The printed wired board according to claim 6 being 0.1 - 1.0 μm .

[Claim 8]The printed wired board according to claim 6 or 7, wherein said heat resistant resin particle is a spherical particle.

[Claim 9]A printed wired board given in any 1 paragraph of claims 6-8, wherein said heat resistant resin particle is a thing with distribution that particle diameter in a peak of particle size distribution comes to a field below 1.5 μm .

[Claim 10]A printed wired board given in any 1 paragraph of claims 6-9 for which said heat resistant resin particle is characterized by the number of peaks of particle size distribution being one.

[Claim 11]A printed wired board given in any 1 paragraph of claims 6-10 for which a roughened surface of said adhesive layer surface is characterized by the depth of the hollow being $R_{\text{max}}=1-5\mu\text{m}$.

[Claim 12]A printed wired board given in any 1 paragraph of claims 6-11, wherein a conductor circuit formed on a roughened surface of said adhesive layer surface is constituted with an electroless plating film and an electrolysis plating film.

[Claim 13]A printed wired board given in any 1 paragraph of claims 6-12 characterized by a surface thing for which a roughened layer is formed in part at least in a conductor circuit formed on a roughened surface of said adhesive layer surface.

[Claim 14]A printed wired board given in any 1 paragraph of claims 6-13, wherein a conductor circuit

which has a roughened layer in the part is formed in the surface of said substrate at least.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]In [about the adhesives for nonelectrolytic plating, and a printed wired board] a semiadditive process in especially this invention, In [can secure the insulation reliability between lines, with practical peel strength maintained, and] a fully-additive process, It is a proposal about the printed wired board using the adhesives for nonelectrolytic plating advantageous to formation of a fine pattern which can guarantee the insulation reliability between lines also on an elevated temperature and humid conditions with practical peel strength maintained, and these adhesives.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, what is called a build up multilayer interconnection board attracts attention from a request called the densification of a multilayer interconnection board. This build up multilayer interconnection board is manufactured by a method which is indicated by JP,4-55555,B, for example. Namely, on a core substrate, after applying the resin insulating agent between layers which consists of photosensitive adhesives for nonelectrolytic plating and drying this, form the resin insulating layer between layers which has an opening for viaholes by exposing and developing negatives, and it ranks second, After roughening the surface of the resin insulating layer between this layer by processing by an oxidizer etc., Exposure and plating resist which carries out a development are provided for a photosensitive resin layer in the roughened surface, Then, the build up wiring board by the multilayered additive process is obtained by forming the conductor circuit pattern which performs nonelectrolytic plating to a plating-resist agenesis portion, and contains a viahole in it, and repeating such a process two or more times.

[0003]In the build up wiring board manufactured by such a method, as adhesives for nonelectrolytic plating used for the resin insulating layer between layers, As indicated to JP,63-158156,A or JP,2-188992,A (USP No. 5055321, USP No. 5519177), There are some which distributed the resin particle [finishing / the curing treatment which can be dissolved] which consists of a coarse particle with a mean particle diameter of 2-10 micrometers and a particle with a mean particle diameter of 2 micrometers or less in the heat resistant resin matrix which serves as poor solubility by curing treatment. The adhesives for nonelectrolytic plating which distributed the epoxy resin powder [finishing / the curing treatment which can be dissolved] crushed to mean-particle-diameter 1.6 mum in the poorly soluble heat resistant resin matrix are indicated by JP,61-276875,A (USP No. 4752499, USP No. 5021472).

[0004]Since dissolution removal of the heat resistant resin particle which exists in a surface is carried out and the surface is roughened, the resin insulating layer between layers formed on a substrate using these adhesives is excellent in adhesion with the conductor circuit formed via plating resist on the roughened surface.

[0005]However, the build up wiring board in which plating resist remains as a permanent resist has the bad adhesion in the interface of the permanent resist and conductor circuit like the wiring board manufactured with the fully-additive process. For this reason, when this build up wiring board carried the IC chip, it originated in the coefficient-of-thermal-expansion difference of plating resist and a conductor circuit, and had the problem that the crack on the basis of these interfaces occurred in the resin insulating layer between layers.

[0006]on the other hand, the method of improving adhesion with the resin insulating layer between layers which removes plating resist and is formed on the conductor circuit by [of a conductor

circuit] carrying out roughening treatment of the side at least as art which can prevent the crack generated in the resin insulating layer between layers is proposed conventionally. A semiadditive process is mentioned as a manufacturing method of the patchboard which can apply this method advantageously.

[0007]First, this semiadditive process roughens the surface of the resin insulating layer between layers, performs nonelectrolytic plating thinly all over that roughened surface, and ranks second, After forming plating resist in the non-conductor part of the electroless plating film and performing electrolysis plating to the resist agenesis portion thickly, it is the method of forming a conductor circuit pattern by removing the electroless plating film under the plating resist and plating resist.

[0008]However, the electroless plating film remained in the hollow (anchor) of the roughened surface of the adhesive layer surface under resist, and the build up wiring board by the semiadditive process manufactured using the adhesives mentioned above had the problem of reducing the insulation reliability between lines.

[0009]The build up wiring board by the fully-additive process manufactured using the above-mentioned adhesives also had the problem that the insulation resistance value between conductor circuits fell under a heat-and-high-humidity condition.

[0010]The wiring board manufactured with the fully-additive process or the semiadditive process had the problem of destroying layer insulation, when the comparatively big heat resistant resin particle with a mean particle diameter of not less than 2 micrometers was included in adhesives in any case.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention proposes the art for solving the problem which the patchboard manufactured with the fully-additive process or semiadditive process mentioned above has. The main purpose of this invention is to provide the adhesives for nonelectrolytic plating advantageous to maintaining practical peel strength and securing the insulation reliability between lines and between layers. Other purposes of this invention are to provide the printed wired board which is excellent in reliability using the above-mentioned adhesives for nonelectrolytic plating.

[0012]

[Means for Solving the Problem]An artificer inquired wholeheartedly towards realization of the above-mentioned purpose. As a result, that a problem which was mentioned above occurs thought that it had a cause that mean particle diameter of a heat resistant resin particle by which dissolution removal is carried out is too large, and it acquired the following knowledge. Namely, a resin insulating layer between layers which consists of the above-mentioned adhesives which distributed a resin particle which consists of a coarse particle with a mean particle diameter of 2-10 micrometers and a particle with a mean particle diameter of 2 micrometers or less, and which can be dissolved in a poorly soluble heat resistant resin matrix, The depth of a hollow (anchor) of a roughened surface formed in the layer surface is about (for example, Example 1 of a JP,7-34048,A (USP No. 5519177) gazette) 10 micrometers. For this reason, with a semiadditive process, as a result of forming an electroless plating film even in the depths of that hollow, that electroless plating film is considered to remain without the ability to carry out etching removal thoroughly, and to reduce insulation between lines. On the other hand, in a fully-additive process, if a hollow of a roughened surface is deep, the surface area will become large, and much palladium which is a catalyst core of an electroless plating film will adhere under plating resist between lines. As a result, under a heat-and-high-humidity condition, the palladium reacts to a chloride ion in heat resistant resin, etc., forms a conductive compound, and is considered to reduce an insulating property between lines. When a heat resistant resin particle with a mean particle diameter of not less than 2 micrometers exists in a resin insulating layer between layers, by roughening treatment, it is easy to generate an opening between layers, a plating film deposits in this opening, a conductor circuit of the upper layer and a lower layer is electrically connected, and it is thought that layer insulation will be destroyed.

[0013]An artificer developed adhesives for nonelectrolytic plating characterized by the following points based on such knowledge.

(1) In adhesives for nonelectrolytic plating to distribute, adhesives for nonelectrolytic plating of this invention a heat resistant resin particle by which curing treatment of the fusibility was carried out to acid or an oxidizer into a heat resistant resin matrix which is not hardened [which serves as poor solubility at acid or an oxidizer] by curing treatment said heat resistant resin particle, the mean

particle diameter 1.5 micrometers or less -- more -- desirable -- It is characterized by being 0.1-1.0 micrometer.

[0014]As for said heat resistant resin particle, it is preferred here that it is a spherical particle, it is preferred that it is a thing with distribution that particle diameter in a peak of the particle size distribution comes to a field below 1.5 μm , and, as for a peak of the distribution, it is preferred that it is one.

[0015]A printed wired board of this invention is characterized by composition shown below.

(2) In a printed wired board which has the adhesives layer [finishing / curing treatment] for nonelectrolytic plating by which the surface was roughened and which comes to form a conductor circuit on a roughened surface of the adhesive layer surface on a substrate, Said adhesives layer consists of adhesives for nonelectrolytic plating which distribute a heat resistant resin particle by which curing treatment of the fusibility was carried out to acid or an oxidizer at acid or an oxidizer into a heat resistant resin matrix which is not hardened used as poor solubility by curing treatment, Mean particle diameter the heat resistant resin particle It is characterized by being [of 1.5 micrometers or less] 0.1 - 1.0 μm more preferably.

[0016]As for said heat resistant resin particle, it is preferred here that it is a spherical particle, it is preferred that it is a thing with distribution that particle diameter in a peak of the particle size distribution comes to a field below 1.5 μm , and, as for a peak of the distribution, it is preferred that it is one. As for a roughened surface of said adhesive layer surface, it is preferred that the depth of the hollow is $R_{\text{max}}=1-5$ micrometer. As for a conductor circuit formed on a roughened surface of said adhesive layer surface, it is preferred to be constituted with an electroless plating film and an electrolysis plating film, and its surface thing for which a roughened layer is formed in part at least is preferred in the conductor circuit. It is preferred that a conductor circuit which has a roughened layer in the part at least is formed in the surface of said substrate.

[0017]

[Embodiment of the Invention]Now, in the case of a semiadditive process, as mentioned above, it is necessary to carry out dissolution removal of the electroless plating film under plating resist. For this reason, if the hollow of a roughened surface is deep, an electroless plating film will remain easily in that hollow, and it will be the cause that the insulation resistance value between lines falls. On the other hand, when the hollow is shallow in simple shape, the peel strength of a plating film falls and a conductor separates easily. Since a palladium catalyst remains under plating resist as mentioned above in the case of the fully-additive process, if the hollow of a roughened surface is deep, the insulation resistance value between lines will fall under heat-and-high-humidity conditions. On the other hand, when the hollow is shallow in simple shape, like the case of a semiadditive process, the peel strength of a plating film falls and a conductor separates easily.

[0018]Mean particle diameter this point and the adhesives for nonelectrolytic plating of this invention It has the feature that the heat resistant resin particle which is 1.5 micrometers or less, and the heat resistant resin particle which has preferably distribution that the particle diameter in the peak of particle size distribution comes to the field below 1.5 μm are included. The hollow of a roughened surface is prevented from becoming deep by the dissolution of a resin particle with large particle diameter by this (making the hollow of a roughened surface shallow), The insulation reliability between lines and between layers is securable, maintaining peel strength practical also in the shallow roughened surface of a hollow, since the dissolution residue of the electroless plating film in the hollow is lost or the amount of palladium catalysts under plating resist is lessened.

[0019]Namely, in the adhesives for nonelectrolytic plating of this invention the above-mentioned heat resistant resin particle, Mean particle diameter. Are 1.5 micrometers or less and preferably, Since it has distribution that the particle diameter in the peak of particle size distribution comes to a field of 1.5 micrometers or less, there is no resin particle with large particle diameter like conventional technology, the depth of a ***** hollow is shallow, and dissolution removal is carried out and it does not generate [roughening advances too much and] an opening. So, the printed wired board manufactured using the adhesives containing this heat resistant resin particle is excellent in layer insulation nature.

[0020]The printed wired board manufactured using the adhesives containing such a heat resistant resin particle carried out the knowledge of the ***** which it is except saying that practical peel strength is maintainable, even if the hollow of the roughened surface was shallow. For example, in the

case of a fully-additive process, it exposes, the development of the photosensitive resin layer provided for the plating-resist formation to a roughened surface is carried out, and plating resist is formed. Therefore, if the hollow of a roughened surface is deep, it will become easy to produce the development remainder of plating resist in the hollow. Since a ***** hollow is shallow, and the resist in that hollow can be developed easily, even if it is hard to produce the development remainder of plating resist and makes a hollow shallow in this point and this invention, there are comparatively few falls of peel strength. On the other hand, since it is the method of forming an electroless plating film in a roughened surface soon in the case of a semiadditive process, even if plating resist does not remain in the hollow of a roughened surface and it makes a hollow shallow, there are comparatively few falls of peel strength.

[0021]When forming the opening for viahole formation by exposure, a development, laser beam machining, etc., the adhesives for nonelectrolytic plating remain in the pars basilaris ossis occipitalis of the opening for viahole formation as residue. Mean particle diameter dissolved in acid or an oxidizer into the adhesives for nonelectrolytic plating by this invention about this point 1.5 micrometers or less (preferably) Mean particle diameter Since the detailed heat resistant resin particle of 0.1 – 1.0 μm exists, by the roughening treatment by acid or an oxidizer, such residue can be removed easily and does not need to form the layer for residue removal specially under an adhesives layer. And in this invention, since the ***** hollow is shallow, even when any of a semiadditive process or a fully-additive process are adopted, between [lines] / line width (last shipment is only called hereafter) =40 / fine pattern below 40 micrometers can be formed.

[0022]As for said heat resistant resin particle concerning such this invention, it is preferred that it is not a crushed grain child but a spherical particle. This is because it becomes that in which the hollow shape of the roughened surface was square in a heat resistant resin particle being a crushed grain child, it is easy to generate stress concentration on that square and it easy to produce a crack by a thermo cycle from that angle.

[0023]Mean particle diameter this heat resistant resin particle It is preferred that it is 0.1 – 1.0 μm . If this reason has mean particle diameter within the limits of this, dissolution removal of said heat resistant resin particle will be carried out, and the depth of a ***** hollow will be about $R_{\text{max}} = 3\mu\text{m}$ in general. As a result, in a semiadditive process it not only can carry out the etching removal of the electroless plating film of a non-conductor part easily, but, The Pd catalyst core under the electroless plating film can also be removed easily, and, moreover, it is a practical level about the peel strength of a conductor part. It is because it is maintainable to 1.0 – 1.3 kg/cm. On the other hand, since it not only can reduce the quantity of the Pd catalyst core under plating resist, but the plating-resist remainder of a conductor part can be lost in a fully-additive process, it is peel strength practical also in a shallow hollow. It is because it is maintainable to 1.0 – 1.3 kg/cm.

[0024]particle diameter [in / in the above-mentioned heat resistant resin particle / the peak of particle size distribution] -- the field below 1.5 μm -- more -- desirable -- It is desirable that it is a thing with distribution for which it comes to the field of 0.1 – 1.0 μm . In particular, the particle diameter in the peak of particle size distribution When it exists in the field of 0.1 – 1.0 μm , it is the standard deviation. It is desirable that it is 0.5 or less. By adjusting to such particle size distribution, the constituent particle of a heat resistant resin particle is set to less than 2 micrometers, and can remove thoroughly the influence of a resin particle with large particle diameter like conventional technology.

[0025]Here, the particle size distribution of a heat resistant resin particle is measured by laser diffraction / the scattering-about method. The measurement principle of this the laser diffraction / scattering-about method is explained below. First, the light-intensity-distribution pattern of diffraction/scattered light arises spatially by irradiating the particles of a measuring object with a laser beam. This light-intensity-distribution pattern changes with the sizes of particles. That is, if the relation of 1 to 1 exists and a light-intensity-distribution pattern is known between particle diameter and a light-intensity-distribution pattern, the particle diameter can be specified as it. A actual sample is a particle group which consists of many particles. For this reason, a light-intensity-distribution pattern is superposition of the diffraction/scattered light from each particle. From the light-intensity-distribution pattern of this heavy doubling, the particle size distribution of a sample grain child group is searched for by calculation. As a measuring device using such laser diffraction / a scattering-about method, there are Shimadzu "Shimazu laser diffraction type size distribution measuring device

SALD-2000/SALD-2000A" and "Shimazu laser diffraction type size distribution measuring device SALD-3000."

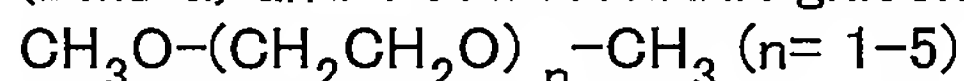
[0026]In this way, there are some which show the relation of the abundance (abundance) of the resin particle which shows particle diameter as shown in drawing 25 or drawing 26, and its particle diameter, for example in the particle size distribution acquired. Here, the peak of particle size distribution means the point that the abundance (abundance) of a resin particle serves as the maximum.

[0027]As for the above-mentioned heat resistant resin particle, in this invention, it is preferred that the number of the peaks of particle size distribution is one. That is, it is a case where the maximal value of the abundance (abundance) of a resin particle is one. If such particle size distribution is used, since the light scattering resulting from distribution of particle diameter can be controlled, the development remainder will decrease. It is easy to carry out management of a product, and becomes difficult to produce dispersion in the characteristics, such as peel strength, and the printed wired board excellent in mass production nature can be provided. Adjustment of particle size distribution is performed using being a centrifuge method, pneumatic elutriation being a method, being old, etc.

[0028]In the adhesives for nonelectrolytic plating of this invention, the mixing ratio of the above-mentioned heat resistant resin particle is a weight ratio, and its 10 to 40 % of the weight is more preferably good five to 50% of the weight to the solid content of a heat resistant resin matrix. This is because roughening advances too much, it is easy to produce destruction of layer insulation, and the problem of being unable to form a clear roughened surface arises, and a clear roughened surface cannot be formed on the other hand even if there is too little content of a resin particle if there is too much content of a resin particle.

[0029]In the adhesives for nonelectrolytic plating of this invention, the above-mentioned heat resistant resin particle needs to carry out curing treatment beforehand. It is because it dissolves in the solvent in which a resin matrix is dissolved, and mixes homogenously and stops being able to carry out dissolution removal only of the heat resistant resin particle selectively with acid or an oxidizer, if it does not harden.

[0030]In the adhesives for nonelectrolytic plating of this invention, the complex of thermosetting resin (what sensitization-ized some or all of the heat-curing group is included) or thermosetting resin (what sensitization-ized some or all of the heat-curing group is included), and thermoplastics can be used as a heat resistant resin matrix. Here, as the above-mentioned thermosetting resin, an epoxy resin, phenol resin, polyimide resin, etc. can be used. When sensitization-izing some or all of a heat-curing group, some heat-curing groups are made to react to methacrylic acid, acrylic acid, etc., and it is made to acrylic-ize. The acrylate of an epoxy resin is especially the optimal. As this epoxy resin, novolak type epoxy resin, cycloaliphatic epoxy resin, etc. can be used. As a hardening agent, a liquefied thing is good at 25 **. Specifically, liquefied imidazole hardening agents, such as 1-benzyl-2-methylimidazole (1 B-2 MZ), 1-cyanoethyl-2-4-methylimidazole (2E4 MZ-CN), and 4-methyl-2-ethylimidazole (2E4MZ), can be used. As the above-mentioned thermoplastics, polyether sulphone, polysulfone and poly phenylene sulfone, a polyphenylene sulfide, a polyphenyl ether, polyether imide, etc. can be used. To the total solids of a resin matrix, as for the loadings of the above-mentioned thermoplastics, it is desirable that it is less than 30 % of the weight, and it makes them more preferably 10 to 25 % of the weight. This is because thermoplastics remains at the opening pars basilaris ossis occipitalis for viaholes and it becomes easy to cause exfoliation with a viahole and an inner layer conductor circuit by defective continuity, a heating test, etc. in 30 % of the weight or more. When using an organic solvent, as the organic solvent, It is desirable to use a glycol ether system solvent with the following structural formulae, such as diethylene glucol wood ether (DMDG) and TORIECHIREN glucol wood ether (DMTG), N-methyl pyrrolidone (NMP), etc.



[0031]In the adhesives for nonelectrolytic plating of this invention, amino resin (melamine resin, urea resin, guanamine resin, etc.), an epoxy resin, bismaleimide triazine resin, etc. can be used as a heat resistant resin particle. The epoxy resin can prepare arbitrarily the thing to dissolve in acid or an oxidizer, or the thing of difficulty solubility by choosing the kind of oligomer, the kind of hardening agent, etc. suitably. For example, although the resin which stiffened bisphenol A type epoxy oligomer with the amine system hardening agent melts into chromic acid very well, the resin which stiffened cresolnovolak type epoxy oligomer with the imidazole hardening agent cannot dissolve in chromic acid

easily.

[0032]The adhesives for nonelectrolytic plating of this invention impregnate with fiber bases, such as a woven glass fabric, may be made into the shape of a B stage, or may be fabricated to film state. It may fabricate in the shape of a substrate. The adhesives for nonelectrolytic plating of this invention may halogenate and carry out flameproofing of the composition resin, and may add coloring matter, paints, and an ultraviolet ray absorbent. And it may be filled up with still more nearly fibrous filler and inorganic filler, and toughness and a coefficient of thermal expansion may be adjusted.

[0033]Next, the printed wired board which uses the adhesives for nonelectrolytic plating of this invention, In the printed wired board which has the adhesives layer [finishing / curing treatment] for nonelectrolytic plating by which the surface was roughened and which comes to form a conductor circuit on the roughened surface of the adhesive layer surface on a substrate, said adhesives layer, It consists of adhesives for nonelectrolytic plating which distribute the heat resistant resin particle by which curing treatment of the fusibility was carried out to acid or an oxidizer at acid or an oxidizer into the heat resistant resin matrix which is not hardened used as poor solubility by curing treatment, the heat resistant resin particle — mean particle diameter 1.5 micrometers or less — more — desirable — It is characterized by being 0.1 – 1.0 μm .

[0034]In the printed wired board of such this invention, the particle diameter in the peak of particle size distribution the above-mentioned heat resistant resin particle It is preferred that it is a thing with distribution for which it comes to a field of 1.5 micrometers or less. There is no resin particle with large particle diameter like conventional technology in the adhesives layer of the printed wired board concerning this invention by this, the depth of a ***** hollow is shallow, and dissolution removal is carried out and it does not generate [roughening advances too much and] an opening. So, the printed wired board of this invention which has an adhesives layer containing this heat resistant resin particle is excellent in layer insulation nature. And the printed wired board of this invention has practical peel strength maintained, even if the hollow of a roughened surface is shallow.

[0035]As for the above-mentioned heat resistant resin particle, in the printed wired board of this invention, it is preferred that the number of the peaks of particle size distribution is one. That is, it is a case where the maximal value of the abundance (abundance) of a resin particle is one. If such particle size distribution is used, since the light scattering by difference of particle diameter can be controlled, the development remainder will decrease. As a result, it becomes good [the wall surface shape of the opening for viaholes].

[0036]As for the roughened surface of an adhesive layer surface, in the printed wired board concerning this invention, it is preferred that the depth of that hollow is $R_{\text{max}}=1-5\text{micrometer}$. The depth of this hollow is about [of the hollow of a ***** roughened surface / depth $R_{\text{max}}=10\text{micrometer}$] $1/2$ with the conventional adhesives, and even if it carries out dissolution removal of the electroless plating film under plating resist, it is the range that the quantity of the palladium catalyst core under plating resist can all also do a plating film few.

[0037]As for the adhesives layer thickness for nonelectrolytic plating, 15–45 micrometers less than 50–micrometer are desirably good. When adhesives layer thickness is made thin with less than 50 micrometers, the heat resistant resin particle in an adhesives layer is open for free passage, and it is easy to cause the dielectric breakdown between layers. In this point and this invention, since the particle diameter of the heat resistant resin particle is made detailed, it is hard to generate such destruction. In this adhesives layer for nonelectrolytic plating, it is a diameter. It is desirable to form the viahole below 100 micrometers. When forming a byway viahole, it is easy to produce the development remainder. In this point and this invention, since the adhesives containing a detailed heat resistant resin particle are used, it is easy to remove the development remainder. And when forming a byway viahole, if the large drop child is included in adhesives, the diameter of a viahole will become large by roughening. The adhesives which contain a detailed heat resistant resin particle like this invention also at this point are advantageous.

[0038]As for the conductor circuit formed on the roughened surface of an adhesive layer surface in a semiadditive process, in the printed wired board of this invention, it is preferred to comprise an electroless plating film of ** attachment and an electrolysis plating film of thickness attachment. Even if the hollow of a roughened surface is shallow, plating film peeling stops arising by considering an electrolysis plating film with small plating stress as the above-mentioned composition which carries out thickness attachment.

[0039]The conductor circuit may be formed in the surface of a substrate in which the adhesives for nonelectrolytic plating are formed in the printed wired board of this invention. In this case, as for this conductor circuit, it is preferred to have a roughened layer on a part of that surface at least. For example, when the substrate is formed by the fully-additive process and it is formed in the upper surface of a conductor circuit by the subtractive process again, it is desirable to form the roughened layer all over the side of a conductor circuit. This is because the crack which adhesion with the adhesives layer for nonelectrolytic plating is improved by these roughened layers, and originates in the coefficient-of-thermal-expansion difference of the conductor circuit and the adhesives for nonelectrolytic plating at the time of a thermo cycle can be controlled.

[0040]It is preferred that the roughened layer is formed in the conductor circuit formed on the roughened surface of an adhesive layer surface all over surface [at least a part of], i.e., the upper surface, and the side. This is because the crack which improves adhesion with the resin insulating layer between layers of the solder resist which covers that conductor circuit, or the upper layer, and is generated at the time of a thermo cycle can be controlled.

[0041]Next, how to manufacture the printed wired board concerning this invention with a semi additive and a fully-additive process is explained concretely.

[Semiadditive process]

(1) In order to manufacture a multilayer interconnection board with a semiadditive process, produce first the wiring board in which the conductor circuit was formed on the surface of the substrate. As this substrate, resin insulating substrates, such as a glass epoxy board, a polyimide substrate, a bismaleimide triazine resin substrate, a ceramic substrate, a metal substrate, etc. can be used. How to perform by the conductor circuit of this wiring board etching copper clad laminate, Or a glass epoxy board, a polyimide substrate, a ceramic substrate, Form the adhesives layer for nonelectrolytic plating in substrates, such as a metal substrate, roughen this adhesive layer surface, and it is considered as a roughened surface, The method of carrying out nonelectrolytic plating here, or what is called a semiadditive process (the nonelectrolytic plating of ** attachment to the whole roughened surface) [perform and] After forming plating resist and performing electrolysis plating of thickness attachment to a plating-resist agenesis portion, plating-resist removal is carried out, and an etching process is carried out and it is formed by the method of forming the conductor circuit which consists of an electrolysis plating film and an electroless plating film.

[0042]The conductor circuit of the above-mentioned wiring board can improve adhesion with the resin insulating layer between layers formed on this conductor circuit by forming the roughened layer which consists of copper-nickel phosphorus in the surface which includes the side at least. As for this roughened layer, forming with nonelectrolytic plating is desirable. The liquid composition of the nonelectrolytic plating Copper ion concentration, nickel ion concentration, Hypophosphorous acid ion concentration is each. It is desirable that they are $2.2 \times 10^{-2} - 4.1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $2.2 \times 10^{-3} - 4.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, and $0.20 - 0.25 \text{ mol/l}$. A crystal structure is needlelike structure and the coat which deposits in this range is because it excels in an anchor effect. In addition to the above-mentioned compound, a complexing agent and an additive agent may be added to a nonelectrolytic plating bath. There are the method of carrying out oxidation (melanism)-reduction processing, or carrying out the etching process of the conductor circuit surface, and forming it as other methods of forming a roughened layer, etc.

[0043]This roughened layer may be covered with the layer of the metal whose ionization tendency is below titanium more greatly than copper, or the precious metals. It is because the dissolution of the conductor circuit by the local-electrodes reaction which occurs when the layer of these metal or the precious metals covers a roughened layer and the resin insulating layer between layers is roughened can be prevented. The layer thickness 0.1-2 micrometers is good. As such metal, there is any which are chosen from titanium, aluminum, zinc, iron, indium, thallium, cobalt, nickel, tin, lead, and bismuth or at least one sort. There are gold, silver, platinum, and palladium as the precious metals. Especially tin is [among these] good. Since tin can form a film with unelectrolyzed substitution plating and can follow a roughened layer, it is advantageous. In the case of this tin, Howe stannous-fluoride -**** urea and tin chloride -**** urea liquid are used. And substitution reaction of Cu-Sn An about 0.1-2-micrometer Sn layer is formed. In the case of the precious metals, methods, such as weld slag and vacuum evaporation, are employable.

[0044]A through hole is formed in a core substrate and the wiring layer of the surface and a rear face

can electrically be connected to it via this through hole. It may be filled up with resin of hypoviscosity, such as bisphenol F type epoxy resin, between a through hole and the conductor circuit of a core substrate, and the smooth nature of a wiring board may be secured.

[0045](2) Next, the above (1) The resin insulating agent between layers is applied on the produced wiring board. As this resin insulating agent between layers, the adhesives for nonelectrolytic plating of this invention are used. At this time, the spreading of the resin insulating agent between layers can use a roll coater, curtain coater, etc. The resin insulating layer between layers may be made into two or more layers, and the particle diameter of the heat resistant resin particle in each class may be changed. For example, it is mean particle diameter about a lower layer heat resistant resin particle. It is referred to as 0.5 micrometer and is mean particle diameter about the upper heat resistant resin particle. It may be referred to as 1.0 micrometer and may constitute from adhesives for nonelectrolytic plating with which the particle diameter of a heat resistant resin particle differs. especially a lower layer heat resistant resin particle — mean particle diameter — 0.1 – 2.0 μm — more — desirable — mean particle diameter It is referred to as 0.1 – 1.0 μm .

[0046] Here as a heat resistant resin matrix which constitutes a lower layer adhesives layer, The complex of thermosetting resin, thermosetting resin (what sensitization-ized some or all of the heat-curing group is included) or thermosetting resin (what sensitization-ized some or all of the heat-curing group is included), and thermoplastics can be used. As thermosetting resin which constitutes a lower layer adhesives layer, an epoxy resin, phenol resin, polyimide resin, etc. can be used. When sensitization-izing some heat-curing groups, some heat-curing groups are made to react to methacrylic acid, acrylic acid, etc., and it is made to acrylic-ize. The acrylate of an epoxy resin is especially the optimal. As this epoxy resin, novolak type epoxy resin, cycloaliphatic epoxy resin, etc. can be used. As thermoplastics which constitutes a lower layer adhesives layer, polyether sulphone, polysulfone and poly phenylene sulfone, a polyphenylene sulfide, a polyphenyl ether, polyether imide, etc. can be used. As a heat resistant resin particle which constitutes a lower layer adhesives layer, amino resin (melamine resin, urea resin, guanamine resin, etc.), an epoxy resin, bismaleimide triazine resin, etc. can be used.

[0047](3) Dry the applied resin insulating agent between layers (adhesives for nonelectrolytic plating). At this time, the resin insulating layer between layers provided on the conductor circuit of a substrate has the thin thickness of the resin insulating layer between layers on a conductor circuit pattern, and it is in the state which unevenness has generated by the thickness of the resin insulating layer between layers on a conductor circuit with a large area becoming thick in many cases. Therefore, it is desirable to press heating the resin insulating layer between layers in this uneven state using a metal plate or a metallic roll, and to carry out flattening of the surface of the resin insulating layer between that layer.

[0048](4) Next, while hardening the resin insulating layer between layers, provide the opening for viahole formation in the resin insulating layer between the layer. When the resin matrix of the adhesives for nonelectrolytic plating is thermosetting resin, the curing treatment of the resin insulating layer between layers heat-hardens, is performed, when it is a photopolymer, is exposed by ultraviolet rays etc. and performed. The opening for viahole formation is punched using a laser beam, oxygen plasma, etc., when the resin matrix of the adhesives for nonelectrolytic plating is thermosetting resin, and when it is a photopolymer, it is punched in an exposure development. After sticking the circle pattern side on the photosensitive resin insulating layer between layers and laying the photo mask (a glass substrate is good) in which the circle pattern for viahole formation was drawn, it exposes and the development of the exposure development is carried out.

[0049](5) Next, roughen the surface of the resin insulating layer between layers (adhesives layer for nonelectrolytic plating) which provided the opening for viahole formation. Roughening treatment of the adhesive layer surface is carried out by carrying out dissolution removal of the heat resistant resin particle which especially exists in the surface of the adhesives layer for nonelectrolytic plating by this invention with acid or an oxidizer. As for the depth of the hollow of a roughened surface, at this time, about 1–5 micrometers is preferred. Here, although there is organic acid, such as phosphoric acid, chloride, sulfuric acid or formic acid, and acetic acid, as the above-mentioned acid, it is desirable to use especially organic acid. It is because it is hard to make the metallic conductor layer exposed from a viahole corrode when roughening treatment is carried out. On the other hand, it is desirable to use chromic acid and permanganates (potassium permanganate etc.) as the above-

mentioned oxidizer.

[0050](6) Next, give a catalyst core to the roughened surface of the resin insulating layer between layers. It is desirable to grant of a catalyst core to use precious-metals ion, noble metal colloid, etc., and, generally, it uses a palladium chloride and palladium colloid for it. Heat-treating, since a catalyst core is fixed is desirable. As such a catalyst core, palladium is good.

[0051](7) Next, form the electroless plating film of ** attachment in the whole surface on the roughened resin insulating layer between layers. This electroless plating film shall have a good non-electrolytic copper plating film, and 1-5 micrometers of that thickness shall be 2-3 micrometers more desirably. As non-electrolytic copper plating liquid, the thing of the liquid composition adopted with a conventional method can be used, For example, copper-sulfate:29 g/l, sodium carbonate: 25 g/l, tartrate: 140 g/l, sodium hydroxide: 40 g/l, 37% formaldehyde: The thing of the liquid composition which consists of 150 ml and (pH=11.5) is good.

[0052](8) Next, the above (7) A photosensitive resin film (dry film) is laminated on the provided electroless plating film, On this photosensitive resin film, the photo mask (a glass substrate is good) in which the plating resist pattern was drawn is stuck, it lays, and the non-conductor part which allocated the plating resist pattern is formed exposure and by carrying out a development.

[0053](9) next, the conductor which forms an electrolysis plating film in addition to the non-conductor part on an electroless plating film, and serves as a conductor circuit and a viahole -- provide a part. As electrolysis plating, it is desirable here to use electrolytic copper plating, and, as for the thickness, 10-20 micrometers is good.

[0054](10) Next, after removing plating resist of a non-conductor part, further, Dissolution removal of the electroless plating film is carried out with etching reagents, such as mixed liquor of sulfuric acid and hydrogen peroxide, sodium persulfate, ammonium persulfate, ferric chloride, and a cupric chloride, and the independent conductor circuit which consists of two-layer [of an electroless plating film and an electrolysis plating film], and a viahole are obtained. The palladium catalyst core on the roughened surface exposed to the non-conductor part carries out dissolution removal with chromic acid etc.

[0055](11) Next, form a roughened layer in the conductor circuit obtained above (10) and the surface of a viahole. Formation methods of this roughened layer include an etching process, grinding treatment, an oxidation reduction process, or plating processing. An oxidation reduction process is performed using NaOH (10 g/l) and NaBH₄ (5 g/l) as a reduction bath using NaOH (10 g/l), NaClO₂ (40 g/l), and Na₃PO₄ (6 g/l) as an oxidation bath (melanism bath). When forming the roughened layer by a copper-nickel phosphorus alloy layer, it is made to deposit with nonelectrolytic plating. As electroless plating liquid of this alloy, 1-40 g/l of copper sulfate, nickel sulfate 0.1 - 6.0 g/l, It is desirable to use the plating bath of the liquid composition which consists of 10-20 g/l of citrate, 10-100 g/l of hypophosphite, 10-40 g/l of boric acid, and 0.01-10 g/l of surface-active agents.

[0056](12) Next, it is (2) and (3) on this substrate. The resin insulating layer between layers is formed according to a process.

(13) Necessity is accepted further. (4) It multilayers by repeating the process of - (10), and a multilayer interconnection board is manufactured.

[0057][Fully-additive process]

(1) First, use the adhesives for nonelectrolytic plating of this invention, and it is (1) - (6) like the semi ADITI method. A process is carried out.

(2) Next, form the non-conductor part which allocated the plating resist pattern on the roughened surface of the resin insulating layer between layers (adhesives layer for nonelectrolytic plating) to which the catalyst core was given. This plating resist laminates a commercial photosensitive dry film, applies exposure, the method of carrying out a development, or a liquefied plating-resist constituent by a roll coater etc., and is formed by desiccation, exposure, and the method of carrying out a development. As the above-mentioned plating-resist constituent, It is desirable to use the photosensitive resin composition which consists of resin which acrylic-ized novolak type epoxy resin, such as cresol novolak type epoxy resin and phenol novolak type epoxy resin, with methacrylic acid or acrylic acid, and an imidazole hardening agent. This is because this photosensitive resin composition is excellent in resolution or basicity-proof.

[0058](3) next, the conductor which performs nonelectrolytic plating in addition to a non-conductor part (plating-resist portion), and serves as a conductor circuit and a viahole -- provide a part. Non-electrolytic copper plating of nonelectrolytic plating is preferred. When filling up the opening for

viahole formation with nonelectrolytic plating and forming what is called filled beer, First, before giving a catalyst core on the adhesives layer for nonelectrolytic plating, the surface of the lower layer conductor layer exposed from the opening for viahole formation is processed from acid, and it is activated, and is immersed in electroless plating liquid. And after filling up the opening for viahole formation with nonelectrolytic plating, a conductor layer is provided by giving a catalyst core on the adhesives layer for nonelectrolytic plating, providing plating resist, and performing nonelectrolytic plating. Since the viahole formed by restoration with such an electroless plating film can form the viahole of further others in right above [of it], byway-izing of a patchboard and the densification of it become possible. As a means which raises the adhesion power of a conductor layer and the adhesives layer for nonelectrolytic plating, even if small [either], the alloy plating which is chosen from copper, nickel, cobalt, and Lynn and which uses two or more sorts of metal ions is performed as primary plating, and there is a method of giving copper plating as secondary plating after that. These alloys have high intensity and it is because peel strength can be raised.

[0059](4) Next, form a roughened layer in the upper surface of the conductor circuit formed in addition to the plating-resist portion, and a viahole. Formation methods of this roughened layer include an etching process, grinding treatment, an oxidation reduction process, or plating processing. When forming the roughened layer by a copper-nickel phosphorus alloy layer, it is made to deposit with nonelectrolytic plating.

[0060](5) Furthermore, if needed, laminate an upper layer insulation layer (adhesives layer for nonelectrolytic plating) and conductor layer, multilayer, and manufacture a multilayer interconnection board.

[0061]

[Example]

(Example 1) Semiadditive process 0.5 micrometer (1) Thickness Copper clad laminate which the 18-micrometer copper foil 8 comes to laminate to both sides of the substrate 1 which consists of 0.6 mm of glass epoxy resin or BT (bismaleimide triazine) resin was made into the charge of a start material (refer to drawing 1). First, the inner layer conductor circuit 4 and the through hole 9 were formed in both sides of the substrate 1 by carrying out drill drilling of this copper clad laminate, performing nonelectrolytic plating, and etching into pattern state. Carry out oxidation (melanism)-reduction processing and the surface of this inner layer conductor circuit 4 and the through hole 9 is roughened (refer to drawing 2), After being filled up with bisphenol F type epoxy resin as the filling resin 10 between conductor circuits and in the through hole (refer to drawing 3), it ground and flattening of the substrate face was carried out until the conductor circuit surface and the land surface of the through hole were exposed (refer to drawing 4).

[0062](2) Above (1) Wash the substrate which processed in cold water, and after drying, carry out acid degreasing of the substrate, and carry out soft etching and it ranks second, Process with the catalyst solution which consists of a palladium chloride and organic acid, and a Pd catalyst is given, 8 g/l of copper sulfate, nickel sulfate after activating this catalyst 0.6 g/l, Thickness which becomes the surface which was plated with 15 g/l of citrate, 29 g/l of sodium hypophosphite, 31 g/l of boric acid, 0.1 g/l of surface-active agents, and the nonelectrolytic plating bath that consists of pH=9, and the copper conductor circuit exposed from a Cu-nickel-P alloy The 2.5-micrometer roughened layer 11 (uneven layer) was formed. The substrate was immersed in the unelectrolyzed tin substitution plating bath which consists of 0.1 mol/l Howe fluoridation ****- 1.0 mol/l thiourea liquid at 50 ** for 1 hour, and the 0.3-micrometer-thick tin substitution plating layer was provided in the surface of said roughened layer 11 (not shown about refer to drawing 5, however a Sn layer).

[0063](3) the cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make.) which dissolved in DMDG (diethylene glycol dimethyl ether) The acrylic ghost of the molecular weight 2500 25% 34 weight sections, polyether sulphone (PES) 12 weight section, The amount part of imidazole hardening agent (made in [Shikoku Chemicals], trade name:2E4 MZ-CN) duplexs, caprolactone conversion tris (AKUROKISHI ethyl) isocyanurate (the Toagosei make.) which is a photosensitive monomer trade name: -- ARONIKKUSU M3154 weight section and a photoinitiator (the Ciba-Geigy make.) trade name: -- the amount part of IRGACURE 907 duplexs, and photosensitizer (Nippon Kayaku make, trade name:DETX-S) 0.2 weight section -- further -- an epoxy resin particle (Mitsuhiro -- transformation -- the particle size distribution of make, the trade name:polymer pole S-301, and this particle is shown in drawing 25.) In a median size, the mean particle diameter of this particle is 0.51

micrometer, and is standard deviation 0.193. This particle is distributed over the range of 0.09 micrometer – 1.32 micrometers.

The particle diameter in the peak of the particle size distribution is 0.58 micrometer, and the number of the peaks is one so that clearly from drawing 25.

Measurement of particle size distribution used Shimadzu make and Shimadzu laser diffraction type size distribution measuring device:SALD-2000. After mixing 25 weight sections, It mixed adding NMP (normal methyl pyrrolidone)30.0 weight section, it adjusted and kneaded to viscosity 7 Pa-s with 3 rolls continuously the HOMODI spar agitator, and the photosensitive adhesives solution for nonelectrolytic plating (resin insulating agent between layers) was obtained.

[0064](4) Above (3) About the obtained photosensitive adhesives solution, it is the above (2). After using and applying the roll coater to both sides of the substrate which finished processing and neglecting it to them for 20 minutes by the horizontal state, desiccation for 30 minutes was carried out to them at 60 **, and the 60-micrometer-thick adhesives layer 2 was formed in them (refer to drawing 6).

[0065](5) Above (4) On the adhesives layer 2 formed in both sides of a substrate, the polyethylene terephthalate film (translucency film) was stuck via the binder. And in 5-micrometer-thick protection-from-light ink, the side by which the circle pattern was drawn in the soda lime glass substrate which is 5 mm in thickness by which the circle pattern (mask pattern) of the same shape as a viahole was drawn was stuck in the adhesives layer 2, it laid, and ultraviolet rays were irradiated with and exposed.

[0066](6) By carrying out spray development of the exposed substrate with a DMTG (triethylene glycol wood ether) solution, it is to the adhesives layer 2. The opening used as the viahole of 100 micrometerphi was formed. The substrate concerned is exposed by 3000 mJ/cm² with an ultrahigh pressure mercury lamp, and it is 1 hour and after that at 100 **. By heat-treating at 150 ** in 5 hours, The adhesives layer 2 with a thickness of 50 micrometers which has the opening (opening for viahole formation) 6 excellent in the dimensional accuracy equivalent to a photomask film was formed. The roughened layer 11 was selectively exposed to the opening 6 used as a viahole (refer to drawing 7).

[0067](7) The above (5) and (6) The substrate in which the opening 6 for viahole formation was formed is immersed in chromic acid for 2 minutes, dissolution removal of the epoxy resin particle which exists in the surface of the adhesives layer 2 is carried out, and the surface of the adhesives layer 2 concerned is roughened.

Then, after being immersed in the neutralized solution (made by SHIPUREI), it rinsed (refer to drawing 8).

[0068](8) Above (7) The catalyst core was given to the surface of the adhesives layer 2 and the opening 6 for viaholes by giving a palladium catalyst (product made from ATOTEKKU) to the substrate which performed the surface roughening process (a roughening depth of 5 micrometers).

[0069](9) The substrate was immersed during the non-electrolytic copper plating bath of the presentation shown below, and the 3-micrometer-thick non-electrolytic copper plating film 12 was formed in the whole split face (refer to drawing 9).

[Electroless plating liquid]

EDTA 150 g/l copper sulfate 20 g/lHCHO 30 ml/lNaOH 40 g/lalpha and alpha'-bipyridyl 80 mg/lPEG 0.1 g/l [Nonelectrolytic plating conditions] It is 70 ** in the degree of solution temperature, and is 30 minutes. [0070](10) Above (9) A commercial photosensitive resin film (dry film) is bonded by thermo-

compression and stuck on the formed non-electrolytic copper plating film 12, A soda lime glass substrate with a thickness of 5 mm for which the plating-resist agenesis portion was drawn by the chromium layer as a mask pattern on this dry film, the side in which the chromium layer was formed is stuck to a dry film, and it lays, and exposes by 110 mJ/cm² — the development was carried out by 0.8% sodium carbonate, and the pattern of the 15-micrometer-thick plating resist 3 was provided (refer to drawing 10).

[0071](11) Next, electrolytic copper plating was performed to the plating-resist agenesis portion on the conditions shown below, and the 15-micrometer-thick electrolytic copper plating film 13 was formed in it (refer to drawing 11).

[Electrolysis plating liquid]

Sulfuric acid 180 g/l Copper sulfate 80 g/l Additive agent (ATOTEKKU Japan trade name: KAPARASHIDO GL)

1 ml/l[Electrolysis plating conditions]

Current density 1.2 A/dm² time 30 minutes Temperature Room temperature[0072](12) After carrying out the spray of the KOH 5% and carrying out the strip of the plating resist 3, The etching process of the electroless plating film 12 under the plating resist 3 was carried out with the mixed liquor of sulfuric acid and hydrogen peroxide, dissolution removal was carried out and the inner layer conductor circuit 5 with a thickness of 18 micrometers which consists of the non-electrolytic copper plating film 12 and the electrolytic copper plating film 13 was formed. Pd which remains in the roughened surface 11 was immersed in chromic acid (800 g/l) for 1 to 2 minutes, and was removed (refer to drawing 12).

[0073](13) About the substrate in which the conductor circuit 5 was formed, they are 8 g/l of copper sulfate, and nickel sulfate. 0.6 g/l, 15 g/l of citrate, 29 g/l of sodium hypophosphite, 31 g/l of boric acid, surface-active agent It was immersed in the electroless plating liquid of pH=9 which consists of 0.1 g/l, and the roughened layer 11 which consists of 3-micrometer-thick copper-nickel phosphorus was formed in the surface of this conductor circuit 5. When the roughened layer 11 was analyzed by EPMA (X-ray fluorescence device) at this time, it was the composition ratio of P:0.5 mol% Cu:98-mol% and nickel:1.5-mol%. And further, wash the substrate in cold water and it is immersed in the unelectrolyzed tin substitution plating bath which consists of 0.1 mol/l Howe fluoridation ****- 1.0 mol/l thiourea liquid at 50 ** for 1 hour, It is thickness to the surface of said roughened layer 11. A 0.3-micrometer tin substitution plating layer was formed (referring to drawing 13, however a ZUZU replacement layer are not shown).

[0074](14) Next, the above According to the process of (4), the adhesives layer 2 is formed further, Hot press was carried out for 20 minutes, having inserted the patchboard with the stainless plate, having pressurized by 20 kgf/cm², and heating at 65 ** in a heating furnace, after sticking a polyethylene terephthalate film (translucency film) on the surface. By this hot press, flattening of the surface of the adhesives layer 2 was carried out, and it was considered as the resin insulating layer between layers (refer to drawing 14).

[0075](15) And the above (5) By repeating the process of - (13), the conductor circuit was provided further and the roughened layer 11 which consists of copper-nickel phosphorus was formed in the surface of the conductor circuit. However, a tin substitution plating layer was not formed in the surface of the roughened layer 11 (drawing 15 - 19 references).

[0076](16) Oligomer (molecular weight 4000) of the photosensitive grant which, on the other hand, acrylic-ized 50% of the epoxy group of 60% of the weight of the cresol novolak type epoxy resin (made by Nippon Kayaku) dissolved in DMDG 46.67 weight sections, 80% of the weight of the bisphenol A type epoxy resin (the product made from oil recovery shell.) in which methyl ethyl ketone was dissolved trade name: -- Epicoat 1001 15.0 weight section and an imidazole hardening agent (made in Shikoku Chemicals.) trade name: -- the multivalent acrylic monomer (the Nippon Kayaku make.) which are 2E4 MZ-CN1.6 weight section and a photosensitive monomer trade name: -- R6043 weight section -- the same -- a multivalent acrylic monomer (the product made from the Kyoeisha chemicals.) trade name: -- DPE6A 1.5 weight section and a dispersed system defoaming agent (the Sannopuko make.) Trade name : Mix S-65 0.71 weight section and to these mixtures further The amount part of benzophenone (made by Kanto Kagaku) duplex as a photoinitiator, The Michler's-ketone (made by Kanto Kagaku) 0.2 weight section as a photosensitizer is added, and it is at 25 ** about viscosity. The soldering resist composition adjusted to 2.0 Pa-s was obtained. Measurement of viscosity is a Brookfield viscometer (Tokyo Keiki and DVL-B type). In the case of 60 rpm, in the case of rotor No.4 and 6 rpm, it was based on rotor No.3.

[0077](17) The above-mentioned soldering resist composition was applied to both sides of the substrate obtained above (15) by a thickness of 20 micrometers. Subsequently, after carrying out for 20 minutes at 70 ** and performing the drying process for 30 minutes at 70 **, By the chromium layer, the side in which the chromium layer was formed in the soda lime glass substrate which is 5 mm in thickness by which the circle pattern (mask pattern) of the solder resist opening was drawn was stuck to the solder resist layer, it laid, and the DMTG development was exposed and carried out by the ultraviolet rays of 1000 mJ/cm². And further, at 80 **, it heat-treated at 120 ** by 100 ** for 1 hour for 1 hour, and heat-treated on the conditions of 3 hours by 150 ** for 1 hour, and the

pattern (20 micrometers in thickness) of the solder resist layer (opening diameter 200 micrometers) 14 which carried out the opening of the upper surface of a solder pad, and a viahole and its land part was formed.

[0078](19) Next, the substrate in which the solder resist layer 14 was formed is immersed in the electroless nickel plating liquid of pH=5 which consists of 30 g/l of nickel chloride, 10 g/l of sodium hypophosphite, and 10 g/l of sodium acid citrate for 20 minutes, The 5-micrometer-thick nickel plating layer 15 was formed in the opening. The substrate is immersed in the unelectrolyzed gold plating liquid which consists of 2 g/l of gold cyanide potassium, 75 g/l of ammonium chloride, 50 g/l of sodium acid citrate, and 10 g/l of sodium hypophosphite for 23 seconds on 93 ** conditions, The 0.03-micrometer-thick gold plating layer 16 was formed on the nickel plating layer 15.

[0079](20) And by printing soldering paste to the opening of the solder resist layer 14, and carrying out a reflow to it at 200 **, the solder vamp (solder object) 17 was formed and the printed wired board which has a solder vamp was manufactured (refer to drawing 20).

[0080](Example 2) Semiadditive process The printed wired board which has a solder vamp like Example 1 was manufactured except having used the adhesives solution for nonelectrolytic plating shown in 0.92 micrometer or less. namely; the cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make.) which dissolved in DMDG (diethylene glycol dimethyl ether) The acrylic ghost of the molecular weight 2500 25% 34 weight sections, polyether sulphone (PES) 12 weight section, The amount part of imidazole hardening agent (made in [Shikoku Chemicals], trade name:2E4 MZ-CN) duplexs, caprolactone conversion tris (AKUROKISHI ethyl) isocyanurate (the Toagosei make.) which is a photosensitive monomer trade name: -- ARONIKKUSU M3154 weight section and a photoinitiator (the Ciba-Geigy make.) trade name: -- the amount part of IRGACURE 907 duplexs, and photosensitizer (Nippon Kayaku make, trade name:DETX-S) 0.2 weight section -- further -- an epoxy resin particle (Mitsuhiro -- transformation -- the particle size distribution of make, trade name:polymer pole SS-001, and this particle is shown in drawing 26.) In a median size, the mean particle diameter of this particle is 0.92 micrometer, and is standard deviation 0.275. This particle is distributed over the range of 0.10 micrometer - 1.98 micrometers.

The particle diameter in the peak of the particle size distribution is 1.00 micrometers, and the number of the peaks is one so that clearly from drawing 26.

Measurement of particle size distribution used Shimadzu make and Shimazu laser diffraction type size distribution measuring device:SALD-2000. After mixing 25 weight sections, It mixed adding NMP (normal methyl pyrrolidone)30.0 weight section, and the photosensitive adhesives solution for nonelectrolytic plating (resin insulating agent between layers) kneaded and obtained with 3 rolls was continuously adjusted and used for viscosity 7 Pa-s with the HOMODI spar agitator.

[0081](Example 3) the cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make.) which dissolved in fully-additive process (1) DMDG (diethylene glycol dimethyl ether) The acrylic ghost of the molecular weight 2500 25% A weight section, polyether sulphone (PES) 12 weight section, The amount part of imidazole hardening agent (made in [Shikoku Chemicals], trade name:2E4 MZ-CN) duplexs, caprolactone conversion tris (AKUROKISHI ethyl) isocyanurate (the Toagosei make.) which is a photosensitive monomer trade name: -- ARONIKKUSU M3154 weight section and a photoinitiator (the Ciba-Geigy make.) trade name: -- the amount part of IRGACURE 907 duplexs, and photosensitizer (Nippon Kayaku make, trade name:DETX-S) 0.2 weight section -- further -- an epoxy resin particle (Mitsuhiro -- transformation -- the particle size distribution of make, the trade name:polymer pole S-031, and this particle is shown in drawing 25.) In a median size, the mean particle diameter of this particle is 0.51 micrometer, and is standard deviation 0.193. This particle is distributed over the range of 0.09 micrometer - 1.32 micrometers.

The particle diameter in the peak of the particle size distribution is 0.58 micrometer, and the number of the peaks is one so that clearly from drawing 25.

Measurement of particle size distribution used Shimadzu make and Shimazu laser diffraction type size distribution measuring device:SALD-2000. After mixing 25 weight sections, It mixed adding NMP (normal methyl pyrrolidone)30.0 weight section, it adjusted and kneaded to viscosity 7 Pa-s with 3 rolls continuously the HOMODI spar agitator, and the photosensitive adhesives solution for nonelectrolytic plating (resin insulating agent between layers) was obtained.

[0082](2) (1) of Example 1, and (2) To the core substrate followed and obtained, it is the above (1). After applying the obtained adhesives solution for nonelectrolytic plating to both sides by the roll

coater and neglecting it for 20 minutes by the horizontal state, desiccation for 30 minutes was performed at 60 **, and the 60-micrometer-thick adhesives layer 2 was formed.

[0083](3) Above (2) On the adhesives layer 2 formed in both sides of a substrate, the polyethylene terephthalate film (translucency film) was stuck via the binder. And in 5-micrometer-thick protection-from-light ink, the side by which the circle pattern was drawn in the soda lime glass substrate which is 5 mm in thickness by which the circle pattern (mask pattern) of the same shape as a viahole was drawn was stuck in the adhesives layer 2, it laid, and ultraviolet rays were irradiated with and exposed.

[0084](4) By carrying out spray development of the exposed substrate with a DMTG (triethylene glycol wood ether) solution, it becomes the adhesives layer 2 with a viahole. The opening of 100 micrometerphi was formed. The substrate concerned is exposed by 3000 mJ/cm^2 with an ultrahigh pressure mercury lamp, and it is 1 hour and after that at 100 **. By heat-treating at 150 ** in 5 hours, The adhesives layer 2 with a thickness of 50 micrometers which has the opening (opening for viahole formation) 6 excellent in the dimensional accuracy equivalent to a photomask film was formed. The roughened layer 11 was selectively exposed to the opening 6 used as a viahole (refer to drawing 7).

[0085](5) The substrate in which the opening 6 for viahole formation was formed is immersed in chromic acid for 2 minutes, carry out dissolution removal of the epoxy resin particle which exists in the surface of the adhesives layer 2, and roughen the surface of the adhesives layer 2 concerned. Then, after being immersed in the neutralized solution (made by SHIPUREI), it rinsed (refer to drawing 8).

[0086](6) the cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make.) in which DMDG was dissolved on the other hand Trade name : Oligomer (molecular weight 4000) 46.7 weight section of the photosensitive grant which acrylic-ized 50% of the epoxy group of EOCN-103S, the bisphenol A type epoxy resin (the product made from oil recovery shell.) of 80 weight sections in which methyl ethyl ketone was dissolved trade name: -- Epicoat 1001 15.0 weight section and an imidazole hardening agent (made in Shikoku Chemicals.) trade name: -- the multivalent acrylate (the Nippon Kayaku make.) which is 2E4 MZ-CN1.6 weight section and a photosensitive monomer R-604) three weight sections -- the same -- a multivalent acrylic monomer (the product made from the Kyoeisha chemicals.) Trade name: Mix six ADPE-1.5 weight section and it is [as opposed to / further / the full weight of these mixtures] the polymer (the product made from the Kyoeisha chemicals, a trade name: poly flow 75) 0.5 of acrylic ester. The weight section was mixed and stirred and the mixed liquor A was prepared. The amount part of benzophenone (made by Kanto Kagaku) duplexs as a photoinitiator and Michler's ketone (made by Kanto Kagaku) 0.2 as a photosensitizer The weight section was dissolved in DMDG of three weight sections warmed at 40 **, and the mixed liquor B was prepared. And the above-mentioned mixed liquor A and the above-mentioned mixed liquor B were mixed, and liquid resist was obtained.

[0087](7) Above (5) On the substrate which finished processing, the roll coater was used, the above-mentioned liquid resist was applied, desiccation for 30 minutes was performed at 60 **, and the 30-micrometer-thick resist layer was formed. Subsequently, the mask film in which the conductor circuit pattern of last shipment(ratio of line and space) =50/50 was drawn is stuck, By exposing by 1000 mJ/cm^2 with an ultrahigh pressure mercury lamp, and carrying out a spray development by DMDG, Form on a substrate the resist for plating from which the conductor circuit pattern part escaped, and further, it exposes by 6000 mJ/cm^2 with an ultrahigh pressure mercury lamp -- 150 ** performed heat-treatment of 3 hours after that at 100 ** for 1 hour, and the permanent resist 3 was formed on the adhesives layer (resin insulating layer between layers) 2 (refer to drawing 21).

[0088](8) After carrying out dipping treatment of the substrate in which the permanent resist 3 was formed to sulfuric acid solution of 100 g/l and activating a catalyst core, Primary plating was performed using the non-electrolytic copper-nickel alloy plating bath which has the following presentation, and the copper-nickel phosphorus plating thin film of thickness abbreviation 1.7 mum was formed in the resist agenesis portion. At this time, the temperature of the plating bath was 60 ** and plating immersion time was made into 1 hour.

金属塩… $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:	6.0 mM (1.5 g / l)
… $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	95.1 mM (25 g / l)
錯化剤… $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$:	0.23M (60 g / l)
還元剤… $\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:	0.19M (20 g / l)
pH調節剤…NaOH	:	0.75M (pH=9.5)
安定剤…硝酸鉛	:	0.2 mM (80ppm)
界面活性剤	:	0.05 g / l

The deposition rate was made into 1.7 μm / time.

[0089](9) The oxide film of the copper-nickel phosphorus plating thin film surface was removed by flushing with water the plating liquid which pulled up the substrate which carried out primary plating processing from the plating bath, and has adhered to the surface, and processing the substrate with an acidic solution further. Then, an external layer conductor pattern and a viahole (BVH) required as a conductor by an additive process were formed on the copper-nickel phosphorus plating thin film by performing secondary plating using the non-electrolytic copper plating bath of the following presentation, without performing Pd substitution (refer to drawing 22). At this time, the temperature of the plating bath was 50–70 **, and plating immersion time was considered as a part for 90 – 360. Metal salt — CuSO_4 and $5\text{H}_2\text{O}$: 8.6 mM complexing agent — TEA : 0.15M reducing agent — HCHO :

Other — [0.02M and] stabilizer (a bipyridyl, potassium ferrocyanide, etc.): A small-quantity deposition rate is 6micrometers/hour. [0090](10) After doing in this way and forming the conductor layer by an additive process, one side of the substrate was ground by belt sander polish using the belt abrasive paper of #600 until the upper surface of a permanent resist, the conductor circuit upper surface, and the land upper surface of the viahole gathered. Then, buffing was performed in order to remove the crack by a belt sander (buffing). And it ground similarly about the field of another side, and substrate both sides obtained the smooth printed-circuit board.

[0091]The printed-circuit board which smoothed the surface (11) And 8 g/l of copper sulfate, Nickel sulfate 0.6 g/l, 15 g/l of citrate, 29 g/l of sodium hypophosphite, 31 g/l of boric acid, surface-active agent It was immersed in the electroless plating liquid of pH=9 which consists of 0.1 g/l, and the roughened layer 11 which consists of a 3-micrometer-thick copper-nickel phosphorus alloy was formed in the conductor surface exposed to a substrate face (refer to drawing 23). Then, by repeating the above-mentioned process, the conductor layer by an additive process has further already been formed further, and the multilayer printed wiring board of six layers was obtained by doing in this way and carrying out the build up of the wiring layer.

[0092](12) Further, according to the process of (16) – (20) of Example 1, the solder resist layer 14 and the solder vamp 17 were formed, and the printed wired board which has the solder vamp 17 was manufactured (refer to drawing 24).

[0093](Comparative example 1) Semiadditive process (3.9 μm / 0.5micrometer)

The printed wired board which has a solder vamp like Example 1 was manufactured except having used the adhesives solution for nonelectrolytic plating shown below. namely, the cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make.) which dissolved in DMDG (diethylene glycol dimethyl ether) The acrylic ghost of the molecular weight 2500 25% 34 weight sections, polyether sulphone (PES) 12 weight section, The amount part of imidazole hardening agent (made in [Shikoku Chemicals], trade name:2E4 MZ-CN) duplexs, caprolactone conversion tris (AKUROKISHI ethyl) isocyanurate (the Toagosei make.) which is a photosensitive monomer trade name: — ARONIKKUSU M3154 weight section and a photoinitiator (the Ciba-Geigy make.) trade name: — the amount part of IRGACURE 907 duplexs, and a photosensitizer (the Nippon Kayaku make.) trade name: — DETX-S0.2 weight section — further — an epoxy resin particle (the Toray Industries make.) Trade name: Mean particle diameter of TOREPARU A 3.9-micrometer thing Ten weight sections, After mixing 25 weight sections for a thing with a mean particle diameter of 0.5 micrometer, it mixes adding NMP(normal methyl pyrrolidone)30.0 weight section, The photosensitive adhesives solution for nonelectrolytic plating (resin insulating agent between layers) kneaded and obtained with 3 rolls was continuously adjusted and used for viscosity 7 Pa-s with the HOMODI spar agitator.

[0094](Comparative example 2) Semiadditive process (1.6 μm pulverized-powder + epoxy / PES matrix)

(1) The epoxy resin particle was prepared according to JP,61-276875,A (USP No. 4752499 and USP No. 5921472). That is, it is within an air forced oven about an epoxy resin (the Mitsui Petrochemical Industries make, trade name:TA-1800). Dry for 4 hours and it is made to harden at 180 **, After carrying out coarse grinding of this stiffened epoxy resin, it classified using the ultrasonic jet pulverizer (the product made from a Japanese pneumatic industry, a trade name: the AKYU cut B-18 type), making it freeze with liquid nitrogen, and the epoxy resin particle with a mean particle diameter of 1.6 micrometers was prepared.

[0095](2) Manufacture of a printed wired board is the same as that of Example 1 except having used the adhesives solution for nonelectrolytic plating shown below. namely, the cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make.) which dissolved in DMDG (diethylene glycol dimethyl ether) The acrylic ghost of the molecular weight 2500 25% 34 weight sections, polyether sulphone (PES) 12 weight section, The amount part of imidazole hardening agent (made in [Shikoku Chemicals], trade name:2E4 MZ-CN) duplexs, caprolactone conversion tris (AKUROKISHI ethyl) isocyanurate (the Toagosei make.) which is a photosensitive monomer trade name: -- ARONIKKUSU M3154 weight section and a photoinitiator (the Ciba-Geigy make.) trade name: -- the amount part of IRGACURE 907 duplexs, and a photosensitizer (the Nippon Kayaku make.) trade name: -- DETX-S0.2 weight section -- further -- the above Mean particle diameter of the epoxy resin particle of (1) After mixing 35 weight sections, a 1.6-micrometer thing, It mixed adding NMP(normal methyl pyrrolidone)30.0 weight section, and the photosensitive adhesives solution for nonelectrolytic plating (resin insulating agent between layers) kneaded and obtained with 3 rolls was continuously adjusted and used for viscosity 7 Pa-s with the HOMODI spar agitator.

[0096](Comparative example 3) Semiadditive process (1.6 mum particle + epoxy / PES matrix)
The printed wired board which has a solder vamp like Example 1 was manufactured except having used the adhesives solution for nonelectrolytic plating shown below. namely, the cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make.) which dissolved in DMDG (diethylene glycol dimethyl ether) The acrylic ghost of the molecular weight 2500 25% 34 weight sections, polyether sulphone (PES) 12 weight section, The amount part of imidazole hardening agent (made in [Shikoku Chemicals], trade name:2E4 MZ-CN) duplexs, caprolactone conversion tris (AKUROKISHI ethyl) isocyanurate (the Toagosei make.) which is a photosensitive monomer trade name: -- ARONIKKUSU M3154 weight section and a photoinitiator (the Ciba-Geigy make.) trade name: -- the amount part of IRGACURE 907 duplexs, and a photosensitizer (the Nippon Kayaku make.) trade name: -- DETX-S0.2 weight section -- further -- an epoxy resin particle (the Toray Industries make.) Trade name: Mean particle diameter of TOREPARU After mixing 35 weight sections for a 1.6-micrometer thing, It mixed adding NMP(normal methyl pyrrolidone)30.0 weight section, and the photosensitive adhesives solution for nonelectrolytic plating (resin insulating agent between layers) kneaded and obtained with 3 rolls was continuously adjusted and used for viscosity 7 Pa-s with the HOMODI spar agitator.

[0097](Comparative example 4) Fully-additive process (3.9 mum/ 0.5micrometer)
The printed wired board which has a solder vamp like Example 3 was manufactured except having used the adhesives solution for nonelectrolytic plating shown below. namely, the cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make.) which dissolved in DMDG (diethylene glycol dimethyl ether) The acrylic ghost of the molecular weight 2500 25% 34 weight sections, polyether sulphone (PES) 12 weight section, The amount part of imidazole hardening agent (made in [Shikoku Chemicals], trade name:2E4 MZ-CN) duplexs, caprolactone conversion tris (AKUROKISHI ethyl) isocyanurate (the Toagosei make.) which is a photosensitive monomer trade name: -- ARONIKKUSU M3154 weight section and a photoinitiator (the Ciba-Geigy make.) trade name: -- the amount part of IRGACURE 907 duplexs, and a photosensitizer (the Nippon Kayaku make.) trade name: -- DETX-S0.2 weight section -- further -- an epoxy resin particle (the Toray Industries make.) Trade name: Mean particle diameter of TOREPARU A 3.9-micrometer thing Ten weight sections, After mixing 25 weight sections for a thing with a mean particle diameter of 0.5 micrometer, it mixes adding NMP(normal methyl pyrrolidone)30.0 weight section, The photosensitive adhesives solution for nonelectrolytic plating (resin insulating agent between layers) kneaded and obtained with 3 rolls was continuously adjusted and used for viscosity 7 Pa-s with the HOMODI spar agitator.

[0098](Comparative example 5) Fully-additive process (1.6 mum pulverized-powder + epoxy / PES matrix)

(1) The epoxy resin particle was prepared according to JP,61-276875,A. That is, it is within an air

forced oven about an epoxy resin (the Mitsui Petrochemical Industries make, trade name:TA-1800). Dry for 4 hours and it is made to harden at 180 **, After carrying out coarse grinding of this stiffened epoxy resin, it classified using the ultrasonic jet pulverizer (the product made from a Japanese pneumatic industry, a trade name: the AKYU cut B-18 type), making it freeze with liquid nitrogen, and the epoxy resin particle with a mean particle diameter of 1.6 micrometers was prepared.

[0099](2) Manufacture of a printed wired board is the same as that of Example 3 except having used the adhesives solution for nonelectrolytic plating shown below. namely, the cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make.) which dissolved in DMDG (diethylene glycol dimethyl ether) The acrylic ghost of the molecular weight 2500 25% 34 weight sections, polyether sulphone (PES) 12 weight section, The amount part of imidazole hardening agent (made in [Shikoku Chemicals], trade name:2E4 MZ-CN) duplexs, caprolactone conversion tris (AKUROKISHI ethyl) isocyanurate (the Toagosei make.) which is a photosensitive monomer trade name: -- ARONIKKUSU M3154 weight section and a photoinitiator (the Ciba-Geigy make.) trade name: -- the amount part of IRGACURE 907 duplexs, and a photosensitizer (the Nippon Kayaku make.) trade name: -- DETX-S0.2 weight section -- further -- the above (1) Mean particle diameter of an epoxy resin particle After mixing 35 weight sections, a 1.6-micrometer thing, It mixed adding NMP(normal methyl pyrrolidone)30.0 weight section, it adjusted and kneaded to viscosity 7 Pa-s with 3 rolls continuously the HOMODI spar agitator, and the photosensitive adhesives solution for nonelectrolytic plating (resin insulating agent between layers) was used.

[0100](Comparative example 6) Fully-additive process (1.6 mum particle + epoxy / PES matrix) The printed wired board which has a solder vamp like Example 3 was manufactured except having used the adhesives solution for nonelectrolytic plating shown below. namely, the cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make.) which dissolved in DMDG (diethylene glycol dimethyl ether) The acrylic ghost of the molecular weight 2500 25% 34 weight sections, polyether sulphone (PES) 12 weight section, The amount part of imidazole hardening agent (made in [Shikoku Chemicals], trade name:2E4 MZ-CN) duplexs, caprolactone conversion tris (AKUROKISHI ethyl) isocyanurate (the Toagosei make.) which is a photosensitive monomer trade name: -- ARONIKKUSU M3154 weight section and a photoinitiator (the Ciba-Geigy make.) trade name: -- the amount part of IRGACURE 907 duplexs, and a photosensitizer (the Nippon Kayaku make.) trade name: -- DETX-S0.2 weight section -- further -- mean particle diameter of an epoxy resin particle (Toray Industries TOREPARU) After mixing 35 weight sections, a 1.6-micrometer thing, It mixed adding NMP(normal methyl pyrrolidone)30.0 weight section, and the photosensitive adhesives solution for nonelectrolytic plating (resin insulating agent between layers) kneaded and obtained with 3 rolls was continuously adjusted and used for viscosity 7 Pa-s with the HOMODI spar agitator.

[0101](Comparative example 7) Semiadditive process 5.5micrometer/ 0.5micrometer (JP,7-34048,A, USP No. 5519177 gazette)

The printed wired board which has a solder vamp like Example 1 was manufactured except having used the adhesives solution for nonelectrolytic plating shown below. namely, the cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make.) which dissolved in DMDG (diethylene glycol dimethyl ether) The acrylic ghost of the molecular weight 2500 25% 34 weight sections, polyether sulphone (PES) 12 weight section, The amount part of imidazole hardening agent (made in [Shikoku Chemicals], trade name:2E4 MZ-CN) duplexs, trimethyl one which is a photosensitive monomer -- doria -- KURIRETO (TMPTA) -- 5 weight section, The amount part of photoinitiator (Ciba-Geigy make trade name: IRGACURE 907) duplexs, Furthermore, it is the mean particle diameter of an epoxy resin particle (the Toray Industries make, a trade name: TOREPARU). A 5.5-micrometer thing Ten weight sections, Mean particle diameter After mixing five weight sections for a 0.5-micrometer thing, it mixes adding NMP(normal methyl pyrrolidone)30.0 weight section, The photosensitive adhesives solution for nonelectrolytic plating (resin insulating agent between layers) kneaded and obtained with 3 rolls was continuously adjusted and used for viscosity 7 Pa-s with the HOMODI spar agitator.

[0102](Comparative example 8) 5.5 micrometers of fully-additive processes / 0.5 mum (JP,7-34048,A, USP No. 5519177 gazette)

The printed wired board which has a solder vamp like Example 2 was manufactured except having used the adhesives solution for nonelectrolytic plating shown below. namely, the cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make.) which dissolved in DMDG (diethylene glycol dimethyl ether) The acrylic ghost of the molecular weight 2500 25% 34 weight sections, polyether sulphone (PES) 12

weight section, The amount part of imidazole hardening agent (made in [Shikoku Chemicals], trade name: 2E4 MZ-CN) duplexs, trimethyl one which is a photosensitive monomer -- doria -- KURIRETO (TMPTA) -- 5 weight section, The amount part of photoinitiator (Ciba-Geigy make trade name: IRGACURE 907) duplexs, Furthermore, it is the mean particle diameter of an epoxy resin particle (the Toray Industries make, a trade name: TOREPARU). A 5.5-micrometer thing Ten weight sections, Mean particle diameter After mixing five weight sections for a 0.5-micrometer thing, it mixes adding NMP(normal methyl pyrrolidone)30.0 weight section, The photosensitive adhesives solution for nonelectrolytic plating (resin insulating agent between layers) kneaded and obtained with 3 rolls was continuously adjusted and used for viscosity 7 Pa-s with the HOMODI spar agitator.

[0103] Thus, the examination and evaluation which are shown below about the printed wired board concerning the example and comparative example which were manufactured were performed.

** . According to JIS-C-6481, peel strength was measured about the patchboard of Examples 1-3 and the comparative examples 1-8.

** . About the patchboard of Examples 1-3 and the comparative examples 1-8, the cross cut of the patchboard was carried out and the depth of the hollow of a roughened surface was measured by metallurgical microscope observation of the section.

** . The surface resistance value was measured about the patchboard of Examples 1 and 2 and the comparative examples 1-3, and 7.

** . About the patchboard of Example 3 and the comparative examples 4-6, and 8, it was neglected for 48 hours under the conditions of the humidity of 85%, the temperature of 130 **, and voltage 3.3 V, and the surface resistance value was measured.

** . About the patchboard of Examples 1-3 and the comparative examples 1-8, 500 heat cycle tests were carried out by -55 ** - 125 **, and the existence of the crack was investigated.

** . The formation limit of last shipment was investigated about the patchboard of Examples 1-3 and the comparative examples 1-8.

** . The heating test was carried out about the patchboard of Examples 1-3 and the comparative examples 1-8. It is 48 hours at the conditions of this examination, and 128 **. According to this heating test, if the opening for viahole formation has resin remaining, exfoliation of a viahole will occur. The existence of such exfoliation was measured by the conduction resistance of the viahole, and when conduction resistance went up and there was exfoliation of a viahole, it recognized.

** . It is each about the patchboard of Examples 1-3 and the comparative examples 1-8. The patchboard of 100 sheets was created and the generation ratio of layer insulation destruction was measured.

[0104] The result of these examinations and evaluation is shown in Table 1.

[Table 1]

		耐熱性樹脂 粒子の粒子 径 (μm)	ピール 強度 (kg/cm)	粗化面の 窪み深さ (μm)	表面抵抗 (Ω)	高温多湿条件 放置後の表面 抵抗 (Ω)	クラックの 有無	L/Sの 限界 (μm)	バイアホール 剥離の有無	絶縁破壊の 発生率 (%)
実施例	1	0.51	1.0	3	2×10^{14}	測定せず	無	20/20	無	0
	2	0.92	1.0	3	1×10^{14}	測定せず	無	20/20	無	0
	3	0.51	1.0	3	測定せず	3×10^{12}	有 (2)	20/20	無	0
比較例	1	混合物 3.9/0.5	1.9	10	4×10^9	測定せず	無	40/40	無	10
	2	破碎粒子 1.6	1.4	4	8×10^{13}	測定せず	有 (1)	20/20	有	0
	3	球状粒子 1.6	1.0	4	1×10^{14}	測定せず	無	20/20	有	0
	4	混合物 3.9/0.5	2.0	10	測定せず	5×10^{10}	有 (2)	40/40	無	10
	5	破碎粒子 1.6	1.4	4	測定せず	7×10^{11}	有 (1) (2)	20/20	有	0
	6	球状粒子 1.6	1.0	4	測定せず	2×10^{12}	有 (2)	20/20	有	0
	7	混合物 5.5/0.5	2.6	11	2×10^9	測定せず	無	45/45	無	15
	8	混合物 5.5/0.5	2.7	11	測定せず	2×10^{10}	有 (2)	45/45	無	15

(1) 導体回路のアンカーを起点としたクラック

(2) めっきレジストと導体回路の界面を起点としたクラック

[0105]**. Even if the depth of the hollow of a roughened surface is shallow compared with the former if the adhesives for nonelectrolytic plating of this invention are used so that clearly from the result shown in this table (3 micrometers), it is practical peel strength. 1.0 kg/cm can be attained. Thereby, the printed wired board of this invention becomes possible [making last shipment of a pattern still smaller].

** . The mean particle diameter of the heat resistant resin particle used again by the adhesives for nonelectrolytic plating and the printed wired board concerning this invention is 1.5. It is below μm . Since a maximum droplet size is in less than 2 micrometers so that he can understand from the particle size distribution, an opening does not occur between layers by roughening treatment, but there is also no destruction of the layer insulation by flow with the upper layer and a lower layer.

** . When providing the opening for viahole formation in the resin insulating layer between layers of the substrate with which the conductor circuit surface by the side of a lower layer was roughened further, resin remains in the roughened surface. About this point, if Examples 1 and 2 are compared with the comparative examples 2 and 3, in a particle of 1 micrometer or less existing, it will become removable [such resin remaining] at the time of roughening treatment, and it will be presumed that a heating test does not cause exfoliation of a viahole, either.

** . The patchboard of Examples 1 and 2 has a surface resistance value higher than the comparative examples 1 and 7. With the patchboard of the comparative example 1, this has too deep a hollow of a roughened surface, and is considered because the dissolution removal of the electroless plating film cannot be carried out but it remains.

** . Even if it puts the patchboard of Example 3 under a heat-and-high-humidity condition, a surface resistance value does not fall. On the other hand, if the patchboard of the comparative examples 4 and 8 is put under a heat-and-high-humidity condition, a surface resistance value will fall. As for this, since the patchboard of the comparative examples 4 and 8 has the deep hollow of a roughened surface compared with Example 3, catalyst core Pd has adhered so much. It is presumed that it is the cause by which this reduces surface resistance.

** . The patchboard of Examples 1 and 2 and the comparative examples 1 and 7 did not generate the crack at all by a thermo cycle. On the other hand, the crack generated the patchboard of Example 3

and the comparative examples 4, 5, 6, and 8 plating resist and with the interface of a conductor circuit as the starting point in the resin insulating layer between layers (adhesives layer for nonelectrolytic plating).

** . The crack on the basis of the anchor hollow under a conductor circuit generated the patchboard of the comparative examples 2 and 5 in the adhesives layer for nonelectrolytic plating. The anchor hollow in which this was formed since shape was square in the case of crushing powder is also square.

Stress concentration breaks out at the time of a thermo cycle, and it is thought that a crack occurs. Namely, if such crushing powder is used, peel strength will improve, but a crack will occur at the time of a thermo cycle.

[0106] Since epoxy conversion polyimide resin is used as a resin matrix in the example of JP,61-276875,A, a toughness value is higher than epoxy-PES resin, and it is peel strength. It is thought that 1.6 kg/cm was obtained.

[0107]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the adhesives for nonelectrolytic plating of this invention, practical peel strength is securable, a surface resistance value can also be high, moreover the minute pattern up to last shipment=20 / 20 micrometers can be formed, and a printed wired board also without the layer insulation destruction by roughening treatment can be provided. Since the adhesive resin which remains at the pars basilaris ossis occipitalis of the opening for viaholes is removable at the time of roughening treatment according to the adhesives for nonelectrolytic plating of this invention, the printed wired board using these adhesives does not have the viahole exfoliation in a heating test, either.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 2]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 3]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 4]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 5]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 6]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 7]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 8]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 9]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 10]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 11]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 12]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 13]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 14]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 15]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 16]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 17]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 18]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 19]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 20]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the semiadditive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 21]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the fully-additive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 22]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the fully-additive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 23]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the fully-additive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 24]It is a figure showing one process in manufacture of the multilayer printed wiring board by the fully-additive process using the adhesives for nonelectrolytic plating concerning this invention.

[Drawing 25]It is the particle size distribution which shows the relation of the abundance (abundance) of the heat resistant resin particle in the particle diameter and particle diameter of the heat resistant resin particle concerning this invention.

[Drawing 26]It is the particle size distribution which shows the relation of the abundance (abundance) of the heat resistant resin particle in the particle diameter and particle diameter of the heat resistant resin particle concerning this invention.

[Description of Notations]

1 Substrate

2 The resin insulating layer between layers (adhesives layer for nonelectrolytic plating)

3 Permanent resist (plating resist)

4 Inner layer conductor circuit (inner layer pattern)

5 Inner layer conductor circuit (the 2nd layer pattern)

6 The opening for viaholes

7 Viahole

8 Copper foil

9 Through hole

10 Resin filler

11 Roughened layer

12 Electroless plating film

13 Electrolysis plating film

14 Solder resist layer

15 Nickel plating layer

16 Gold plating layer

17 Solder object (solder vamp)

[Translation done.]